

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
ІНЖЕНЕРНО-ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗИКИ МЕТАЛІВ**

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»  
В.о. завідувача кафедри  
\_\_\_\_\_ Є.В. Іващенко  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.

**Магістерська дисертація  
на здобуття ступеня магістра  
зі спеціальності 132 Матеріалознавство  
на тему: «Фазові перетворення у двошаровій системі Al/Cr при відпалі у  
вакуумі»**

Виконав:  
студент II курсу, групи ФМ-71мп  
Скачко Дмитро Сергійович

\_\_\_\_\_

Керівник:  
доцент, к.т.н.,  
Котенко І.Є.

\_\_\_\_\_

Консультант з охорони праці та безпеки у надзвичайних ситуаціях:  
професор, д.т.н.,  
Левченко О.Г.

\_\_\_\_\_

Консультант із розробки стартап-проекту:  
доцент, к.е.н.,  
Глущенко Я.І.

\_\_\_\_\_

Консультант із питань нормоконтролю:  
асистент КФМ,  
Шаповалова Н.А.

\_\_\_\_\_

Рецензент:  
професор, д.т.н.,  
Чернега С.М.

\_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з праць інших  
авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

**Інженерно-фізичний факультет**

**Кафедра фізики металів**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою  
Спеціальність (спеціалізація) – 132 Матеріалознавство (Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ С.В. Іващенко

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту  
Скачку Дмитру Сергійовичу**

1. Тема дисертації «Фазові перетворення у двошаровій системі Al/Cr при відпалі у вакуумі», науковий керівник дисертації Котенко Ігор Євгенович, доцент, к.т.н., затверджені наказом по університету від «09» листопада 2018 р. № 4127-с
2. Термін подання студентом дисертації \_\_\_\_\_
3. Об'єкт дослідження – фазові перетворення у двошаровій системі Al/Cr при відпалі у вакуумі.
4. Вихідні дані: нанорозмірні плівкові композиції Al/Cr на підкладках NaCl та ситал СТ50-2.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Виготовити плівкові композиції. Методами електронної дифракції дослідити фазоутворення у плівкових композиціях під час відпалу у вакуумі. Методом вторинної іонної мас-спектрометрії дослідити пошаровий розподіл елементів у плівковій композиції.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: 27 рисунків та презентація.
7. Орієнтовний перелік публікацій:

## 8. Консультанти розділів дисертації\*\*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г., професор, д.т.н.		
Розробка стартап-проекту	Глущенко Я.І., доцент, к.е.н.		

9. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

## Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Огляд джерел та написання літогляду		
2.	Нанесення плівкових композицій Al/Cr на підкладинки NaCl та ситал СТ50-2		
3.	Проведення відпалу у вакуумі		
4.	Електронографічні дослідження		
5.	Оцінка фазового складу, пошарового розподілу та мікроструктури плівкових композицій		
6.	Аналіз результатів та написання диплому		
7.	Захист		

Студент

Д.С. Скачко

Науковий керівник дисертації

І.Є. Котенко

\_\_\_\_\_

## РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 80 сторінок, 22 рисунка, 22 таблиці, 30 літературних джерел.

ПЛІВКОВІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ Al / Cr; ВІДПАЛ У ВАКУУМІ;  
ОКИСНЕННЯ.

Актуальність теми: використання плівкових композицій на основі Al / Cr в якості захисних покриттів в агресивних середовищах дозволяє підвищити термічну стабільність, електричний опір та корозійну стійкість матеріалів.

Мета роботи: дослідження формування фазового складу та структури в нанорозмірних плівкових композиціях Al (50 нм) / Cr (50 нм) на підкладинці NaCl при термічному відпалі у вакуумі.

Об'єкт дослідження: фазові перетворення у двошаровій системі Al / Cr при відпалі у вакуумі.

Предмет дослідження: нанорозмірні плівкові композиції Al (50 нм) / Cr (50 нм) на підкладинці NaCl.

Методи дослідження: електроннографія, трансмісійна електронна мікроскопія, вторинна іонна мас-спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів: отримані нові знання про закономірності фазоутворення в плівкових композиціях Al (50 нм) / Cr (50 нм) на підкладинці NaCl при відпалі у вакуумі.

## **ABSTRACT**

Master thesis: 80 pages, 22 figures, 22 tables, 30 literary sources.

**FILM COMPOSITIONS BASED ON Al / Cr; ANNEALING IN VACUUM;  
OXIDATION.**

Actuality: the use of film compositions based on Al / Cr as protective coatings in aggressive environment will increase thermal stability, electrical and corrosion resistance of material.

Objective: research of formation phase composition and structure in nanoscale film compositions Al (50 nm) / Cr (50 nm) at thermal annealing in vacuum.

Object of study: phase formation processes in bilayer film compositions Al / Cr at annealing in vacuum.

Subject of research: nanoscale film compositions Al (50 nm) / Cr (50 nm) on NaCl substrate.

Methods of research: electron diffraction, transmission electron microscopy, secondary ion mass spectroscopy.

Scientific novelty of the obtained results: new knowledge on the regularities of phase formation in nanoscale film compositions Al (50 nm) / Cr (50 nm) at annealing in vacuum.

## ЗМІСТ

ЗМІСТ .....	6
ВСТУП.....	8
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	10
1.1 Методи нанесення захисних покриттів.....	10
1.2 Діаграма стану Al / Cr.....	18
1.3 Захисні покриття на основі Al / Cr .....	19
1.4 Висновки до розділу 1 .....	24
2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	25
2.1 Матеріали дослідження .....	25
2.2 Методика дослідження .....	26
2.2.1 Електронографічні дослідження.....	26
2.2.2 Трансмісійна електронна мікроскопія .....	28
2.2.3 Вторинна іонна мас-спектроскопія .....	30
2.3 Висновки до розділу 2 .....	33
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ .....	35
3.1 Електронографічні дослідження.....	35
3.2 Електронно-мікроскопічні дослідження.....	53
3.3 Вторинна-іонна мас-спектрометрія.....	55
3.4 Висновки до розділу 3 .....	57
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ .....	59
4.1 Аналіз параметрів приміщення та мікроклімату в приміщенні .....	59
4.2 Аналіз освітлення приміщення лабораторії .....	61
4.3 Виробничі випромінювання.....	62
4.3.1 Випромінювання від електронографа .....	62
4.3.2 Випромінювання від ЕОМ .....	63
4.4 Виявлення і аналіз наявності шуму, вібрації, інфра - та ультразвуку .....	64
4.5 Електричний струм .....	65

4.6	Забезпечення безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям .....	66
4.6.1	Пожежна безпека.....	67
4.6.2	Безпека в аварійних ситуаціях .....	68
4.7	Висновки до розділу 4 .....	69
5	РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ .....	70
5.1	Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології) .....	70
5.2	Висновки до розділу 5.....	75
	ВИСНОВКИ.....	76
	CONCLUSIONS .....	77
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	78

## ВСТУП

Головні тенденції пошуку оптимальних рішень технічних задач залишаються незмінними у всьому розмаїтті сьогочасних технічних інновацій та нововведень. Поки не буде сформульовано беззаперечних переваг того чи іншого продукту або процесу, не зникнуть такі поняття, як: матеріалоемність, енергозатратність та доцільність. Наразі найбільша увага приділяється покращенню показників ефективності на економічності найбільш наукоємних та витратних галузей: хімічної та авіакосмічної промисловості, енергетики та машинобудування. Саме ці напрями визначають найактуальніші задачі науки.

Завдяки високій термічній стабільності сплавів системи Al / Cr, їх доцільно застосовувати в багатьох промислових галузях при підвищених робочих температурах, наприклад, в аерокосмічній. Окрім того, тонкі плівки Al / Cr мають високий електричний опір та корозійну стійкість. Також варто зазначити, що алюмінієві сплави та інтерметалічні покриття на базі алюмінію мають високу твердість та застосовуються в якості покриттів для захисту від корозії в агресивних середовищах.

Метою даної роботи є дослідження фазових перетворень у двошаровій системі Al / Cr при відпалі у вакуумі.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні задачі дослідження:

- зробити літературну розвідку по перспективності застосування двошарової системи Al / Cr в машинобудуванні та електроніці;
- виготовити дослідні зразки двошарової системи Al / Cr методом термічного випаровування у вакуумі;
- визначити найбільш перспективні методики для дослідження;
- опрацювати методики електронно оптичного аналізу структури та фазового складу;
- опрацювати результати досліджень.



Об'єкт дослідження – фазові перетворення у двошаровій системі Al / Cr при відпалі у вакуумі.

Предмет дослідження – нанорозмірні плівкові композиції Al (50 нм) / Cr (50 нм) на підкладинці NaCl.

## 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Методи нанесення захисних покриттів

Перші серійні зразки змінних багатогранних пластин зі зносостійкими покриттями були представлені ще в минулому столітті. З того часу розвиток усіх інструментальних матеріалів проходить в основному по шляху удосконалення методів нанесення покриттів з метою керування їх хімічним складом та структурою для забезпечення найкращого поєднання властивостей покриття та основи в різних областях промисловості, наприклад, аерокосмічній.

Як вже було зазначено раніше, розвиток технологій отримання матеріалів та захисних покриттів в якості тонких плівок цілком можна відносити до одного за найбільш перспективних напрямків досліджень сучасного фізичного матеріалознавства. Це зумовлено тим, що властивості нанорозмірних тонких плівок дуже часто можуть значно відрізнятися відносно великих зразків цих матеріалів. Так, наприклад, тонокоплівочні композиції, одержані нанесенням їх на підкладинку у вакуумі, застосовують в інтегральних мікросхемах, а також в дискретних напівпровідникових приладах. Окрім того, такі тонкі плівки також застосовують під час виготовлення фотошаблонів, які є одним з основних технологічних інструментів мікроелектроніки.

Спочатку зносостійкі захисні покриття отримувались з використанням методу хімічного осадження в газових середовищах за високих температур в інтервалі від 950 °C – 1050 °C. Варто відзначити, що вищезазначена технологія нанесення захисних зносостійких покриттів використовується не лише для нанесення цих покриттів на інструменти для різання, а і в різних інших галузях техніки, де потрібно отримати покриття та плівки із кристалічних матеріалів з високим ступенем чистоти та заданою структурою [1].

Широке розповсюдження також отримав метод фізичного вакуумного осадження, за допомогою якого відбувається нанесення наступних захисних покриттів:

- 1) TiN – нітрид титана;
- 2) TiAlN та AlTiN – алюмонітрид титана;
- 3) TiCN – карбонітрид титана;
- 4) DLC – алмазоподібні антифрикційні покриття;
- 5) nACo – нанокристалічне жаростійке покриття на основі кремнію та титану.

Також варто відзначити, саме тонкі плівки можуть займати майже 80 % площі в напівпровідникових кристалах. Цей факт зумовлений постійним стрімким функціональним ускладненням інтегральних мікросхем. Так, наприклад, нанорозмірні плівкові композиції дуже доречно використовують під час отримання дискретних діодів, транзисторів, активних та пасивних елементів інтегральних мікросхем. Наноситись тонкі плівкові композиції при виготовленні напівпровідникових виробів чи інтегральних мікросхем можуть на останньому етапі. Варто відзначити, що брак в такому випадку є дуже коштовним, що значно ускладнює технологічний процес. Саме тому надійність та технічні показники виробів мікроелектроніки значно залежать від того, наскільки досконалий технологічний процес нанесення плівок [1].

Окрім того, широкого поширення в світі отримали різні зносостійкі покриття, кожне з яких має свої особливості. Наприклад, алмазоподібні покриття отримуються на основі нітриду бора та мають високе значення твердості, проте не забезпечують необхідного значення товщини покриття для більшості промислових підприємств [2]. Керамічні покриття застосовуються для покращення електроізоляційних чи термоізолюючих властивостей виробу. Зносостійкі покриття з карбіду вольфраму та карбіду хрому наносяться методом високошвидкісного газополуменового напилення та забезпечують високу

твердість та корозійну стійкість. Проте, в цих покриттів є недолік – велика ймовірність відколювання при ударних навантаженнях [1].

В основі технології отримання нанорозмірних плівкових композицій лежать складні фізико-хімічні процеси, а також застосування при їх виготовленні різних металів та діелектриків. За допомогою осадження тонких плівок з металу виготовляються тонкоплівкові резистори, а також електроди конденсаторів. Міжшарова ізоляція та захисне покриття утворюється шляхом осадження діелектричних плівок [2].

Також існують направлені покриття з матеріалів на основі заліза з додаванням карбиду вольфраму, що забезпечують високе значення зносостійкості навіть при підвищених навантаженнях. Однак ці покриття не підлягають механічній обробці та схильні до утворення тріщин [1].

Варто відмітити що за умов високих навантажень в різних середовищах на ріжучу кромку, більші переваги при масовому виробництві ріжучого інструменту забезпечуються за рахунок нанесення наноструктурних покриттів. Ультрадисперсні матеріали з більшою площею міжзеренних границь мають більш оптимальне співвідношення між такими характеристиками, як твердість, що є головним фактором, який визначає зносостійкість, та міцнісні властивості матеріалу, навіть за умов циклічних термомеханічних напружень [2].

Відомо, що однією з причин руйнування матеріалу, що характеризується розмірами зерен більше ніж 1 мкм, є формування тріщин, котрі можуть виникнути через концентрацію дислокацій. В наноструктурних матеріалах з розмірами зерен меншими ніж 80 нм – 100 нм існує інший механізм руйнування. Для таких матеріалів домінуючою причиною руйнування є процеси, які протікають на міжзеренних границях та пов'язані з меншою кількістю атомів в зернах відносно даного показнику на границях. При нанорозмірних зернах практично ідеальний матеріал покриття. Границі зерен здатні дуже швидко та ефективно сповільнювати руйнування зерен через дислокації [1]. В

наноматеріалах спостерігається перешкоджання вітвленню та руху тріщин внаслідок зміцнення границь зерен [1].

Під час виготовлення плівкових композицій важливо контролювати їх параметри, такі як швидкість осадження, рівномірність, поверхневий опір та товщина. Для цієї задачі існують спеціальні прилади. Плівкові композиції можуть наноситись методом термічного випаровування, або іонного розпилення у вакуумі. В першому випадку можна використовувати випарник з резистивним, чи електронно-променевим нагріванням. В другому випадку використовується система діодного, чи магнетронного розпилення [2].

Реалізуються вищезазначені методи отримання тонких плівок за допомогою спеціальних вакуумних установок, дія яких може бути безперервною, періодичною, а також напівбезперервною. В таких установках напилення може відбуватися з різних джерел. Варто зазначити, що в такому випадку не враховується вплив атмосфери на кожні нанесені шари, а значення продуктивності підвищується через те, що цикли відкачування робочої вакуумної камери зменшуються. Також зменшується частота нагрівання та охолодження підкладинки. Сучасні вакуумні установки для нанесення тонкоплівкових композицій оснащені ефективними елементами, що дозволяє автоматизувати технологічний процес [1]. Нанорозмірні тонкі плівкові композиції можна класифікувати за значенням властивості їх компонентів зчіплюватись один з одним. Ця характеристика має назву адгезія. Тож внаслідок цього виділяються адгезійні покриття, а також неадгезійні. До перших відносяться матеріали, що сильно зчіплюються з підкладинкою. Такі покриття можуть використовуватись при операції залуження, коли після осадження матеріалу на підкладинку, тонку плівкову композицію використовують разом з підкладинкою. Адгезійними покриттями вважаються зносостійкі покриття, покриття з високою корозійною стійкістю, жаростійкістю, діелектрики (прикладом яких можуть бути конденсатори). В свою чергу покриття з невисокою здатністю зчіплюватись один з одним використовуються без

підкладинки. Це можуть бути рентгенівські апарати, а також молекулярні чи іонні фільтри.

Синтез тонких плівок відбувається завдяки методу хімічного осадження, електролітичного методу, іонно-плазмового методу та інших [1].

Основа технології хімічного осадження – створення матеріалу в результаті хімічної окислювально-відновлюваної реакції середовища з підкладинкою. Це може бути шитха з різних компонентів та підкладинка, де підкладинка є відновником. Також до цієї групи відноситься спосіб хімічно-газового парового осадження, коли при певному значенні температури, різні компоненти матеріалу перебувають в стані дуже насиченої пари. Цим методом виготовляють відносно товсті плівкові композиції на предметах, у яких складна форма чи геометрія, а бо на предметах з великими розмірами. Серед переваг цього методу є відносно невелика коштовність, а також велике значення швидкості протікання процесу. Проте є і ряд недоліків. Так, наприклад, через зміну складу розчину, чи газового середовища під час реакції, не можна достатньо керувати технологічний процес. Окрім того, на поверхні отриманих плівок можуть появлятися продукти реакції, що спричиняє формування пористої поверхні [2].

Одержання тонких плівок електролітичним методом подібне до вищезазначеного хімічного, тобто тонкоплівкові композиції отримують внаслідок реакції електролізу, де в якості катоду виступає підкладинка. Однак цей процес дещо ускладнений тим, що для успіху потрібна струмопровідна підкладинка. Окрім того, гальванічна ванна може бути забруднена продуктами розпаду. Існують також плазмові методи отримання тонких плівок. Варто відзначити, що плазма – це іонізований газ, котрий відрізняється від звичайного високою теплопровідністю та електропровідністю [2].

Іонізований газ може бути високотемпературним, або низькотемпературним, відповідно до способу отримання. Першу можна одержати методом електронного пробою, а другу після горіння. Форма плазми задається зовнішнім магнітним полем.

У даній групі методів початковий матеріал переводять в стан плазми, котра іонізується завдяки магнітним смолоскиповим системам, та може рухатись у певному напрямку, який задається електричним полем та корегується магнітним полем [2].

Після потрапляння на підкладинку, речовина утворюється відповідно до механізму звичайного газового напилювання. Серед переваг цього методу можна виділити можливість керування технологічним процесом отримання тонкоплівкових композицій шляхом варіювання величини електричного та магнітного полів. Також матеріал осаджується більш ефективно. Проте існує і недолік: під час виготовлення тонких плівок зазначеним методом, речовини перебувають в безпосередньому контакті з відповідним середовищем, а також можуть втратити свої початкові властивості при дисоціації молекул [1].

Також існує метод газодинамічного напилювання (high-pressure deposition solidification), який полягає у нанесенні матеріалів на металеву підкладинку при високошвидкісному потоці газу. За допомогою цієї технології можна одержувати дуже щільні шари різних матеріалів з товщиною від 1 мкм -1000 мкм із надвисоким значенням адгезії до металевої підкладинки [1].

В основі цього методу лежить той факт, що дуже стиснене повітря за високого тиску закачується в спеціальний конус з більшим розміром, а в конусі меншого розміру відбувається прискорення до надзвукових швидкостей. Напилювальна речовина у вигляді порошку за допомогою інжектору поступає до повітряного потоку, котрий захоплюється повітрям та пересувається в напрямку підкладинки. Внаслідок високого значення швидкості потоку, зіткнення часток з матеріалом підкладинки має не пружній характер та супроводжується дуже сильним екзотермічним ефектом, внаслідок чого матеріал підкладинки та напилюваної речовини може частково оплавитись, що спричиняє утворення високощільного адгезійного покриття [1].

В основному зазначений метод можна використовувати для того, щоб отримати металокерамічні покриття. Працює установка наступним чином: порції

напилюваної речовини прискорюються потіом газу з високим значенням тиску, а також надзвуковою швидкістю. Цей потік спрямований на підкладинку. Варто зазначити, що в установці присутній як імпульсний, так і безперервний режим. Тому установка дозволяє отримувати тонкі плівки осаджені на одиничних підкладках, або на стрічкових.

Така технологія нанесення тонких плівкових композицій забезпечує можливість ефективного нанесення широкого спектру речовин на різні підкладинки. Також у методу є наступні переваги:

- відсутня потреба у використанні сполучних матеріалів зі зберіганням великих значень адгезійних властивостей покриття;
- можливість отримати широкий діапазон товщини покриття з мінімальним відхиленням;
- виготовлення нанорозмірних тонких плівок з високим значенням гомогенності, а також відносно мінімальною кількістю можливих поверхневих дефектів;
- низька вартість виготовлення;
- відсутня потреба в використанні матеріалів, що пов'язують із збереженням дуже високих адгезійних характеристик покриттів;
- відсутня необхідність у проведенні початкових операцій підготування досліджуваного зразку для напилення.

Основною особливістю зазначеного методу отримання тонких плівочних композицій є те, що напилення матеріалу відбувається з одночасним підвищенням кількості чинників, які неможливі при отриманні плівок за допомогою інших методик, тобто, підвищенні потрібної кількості матеріалу, котра наноситься на підкладинку, а також збільшенні товщини нанесеного матеріалу, котрий осаджується на підкладинку [1].

Значення швидкості напилювання речовини може перевищувати 100 нм/сек. Окрім того варто додати, що у зазначеного методу отримання тонких



плівок присутня обробка ультразвуком. При одержанні покриттів, підкладинка піддається обробці ультразвуковими коливаннями.

Після досліджень поведінки речовини було виявлено, що її атоми постійно рухаються безперервно і хаотично. Це явище притаманне речовинам, що знаходяться у твердому стані, чи рідкому або газоподібному, та зумовлене наявністю внутрішньої кінетичної енергії матеріалу, котра залежить від температури. Саме тому таку поведінку називають тепловим рухом, а теорія, котра досліджує особливості теплового руху атомів та молекул називають кінетичною теорією матерії [2].

Всі молекули та атоми досліджуваних матеріалів, котрі знаходяться у постійному безладному русі, пов'язані відносно один одного силами зчеплення, значення котрих залежить від стану речовини.

Через коливальний характер теплового руху атомів твердого тіла, при його нагрівання до температури плавлення воно починає фазовий перехід в рідкий стан. Це пов'язано з тим, що атоми коливаються з різною амплітудою у різній площині, а міцні зв'язки між цими атомами і є одним з факторів, котрі відповідають за збереження форми та об'єму.

Характер теплового руху атомів та молекул речовини в рідкому стані в основному поступальний, з різними значеннями швидкості та хаотичних напрямках. Пояснити це можна тим, що у речовини в твердому стані міжатомні зв'язки значно більші за міжатомні зв'язки в речовині у рідкому стані. Відповідно, рідина не зберігає форму, однак, зберігає об'єм [2].

Тож нанорозмірні плівкові композиції та відповідно нанорозмірні захисні покриття є перспективними, про що свідчить постійне дослідження їх властивостей, а також технологій їх виготовлення.

Значний інтерес представляють захисні нанорозмірні покриття на основі різних систем, зокрема, Al / Cr.

## 1.2 Діаграма стану Al / Cr

Діаграма стану Al / Cr представлена на рисунку 1.1. В системі утворюються тверді розчини на основі Al та Cr а також шість проміжних фаз:  $\beta$  ( $\text{CrAl}_7$ ),  $\gamma$  ( $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$ ),  $\delta$  ( $\text{CrAl}_4$ ),  $\varepsilon$  ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$ ) ( $\text{Cr}_4\text{Al}_9$ ),  $\zeta$  ( $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$ ) ( $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ ) та  $\eta$  ( $\text{Cr}_2\text{Al}$ ). Сполукам  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  інколи дають назву  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ . Фаза  $\eta$  ( $\text{Cr}_2\text{Al}$ ) утворюється конгурентно в твердому стані при температурі 910 °C. Решта фаз формуються перитектичними реакціями у відповідності до діаграми стану [1].

$\beta$  ( $\text{CrAl}_7$ ) фаза має вузький інтервал гомогенності.  $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$  фаза існує в інтервалі концентрацій 14,07 ат. % – 15,75 ат. % Cr. Фаза  $\varepsilon$  ( $\text{Cr}_4\text{Al}_9$ ) розміщена в концентраційному інтервалі 30,8 ат. % – 33,5 ат. % Cr в інтервалі температур 1060 °C – 1075 °C, відповідно. Фаза  $\zeta$  ( $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ ) має інтервал гомогенності 36,0 ат. % – 42,0 ат. % Cr при температурі 1125 °C [3].

В  $\varepsilon$  ( $\text{Cr}_4\text{Al}_9$ ) фазі при температурі 1070 °C відбувається поліморфне перетворення  $\varepsilon_1 \leftrightarrow \varepsilon_2$ , при температурах порядку 700 °C та є процесом впорядкування. Фаза  $\zeta$  ( $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ ) зазнає поліморфного перетворення  $\zeta_1 \leftrightarrow \zeta_2$  при температурі 1125 °C. Кристалічна структура фаз системи Al / Cr представлена в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Кристалічна структура фаз системи Al / Cr [3]

Фаза	Параметри ґратки, нм		
	A	B	c
$\beta$ ( $\text{CrAl}_7$ )	2,51	0,75	1,09
$\gamma$ ( $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$ )	1,76	3,05	1,76
$\delta$ ( $\text{CrAl}_4$ )	2,01	–	2,48
$\zeta$ ( $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ )	0,78	–	–

При температурі 400 °C розчинність Cr в Al не перевищує 0,1 ат. %. Розчинність Al в Cr за температур 1125 °C, 860 °C та 800 °C становить 42,6 ат. %, 11,5 ат. % та 10,5 ат. % відповідно [3].

39,0 ат. % та 25,8 ат. %, відповідно. В сплавах близьких до межі розчинності Al в Cr відбувається формування  $\eta$  ( $\text{Cr}_2\text{Al}$ ) фази в інтервалі температур 850 °C – 910 °C [3].

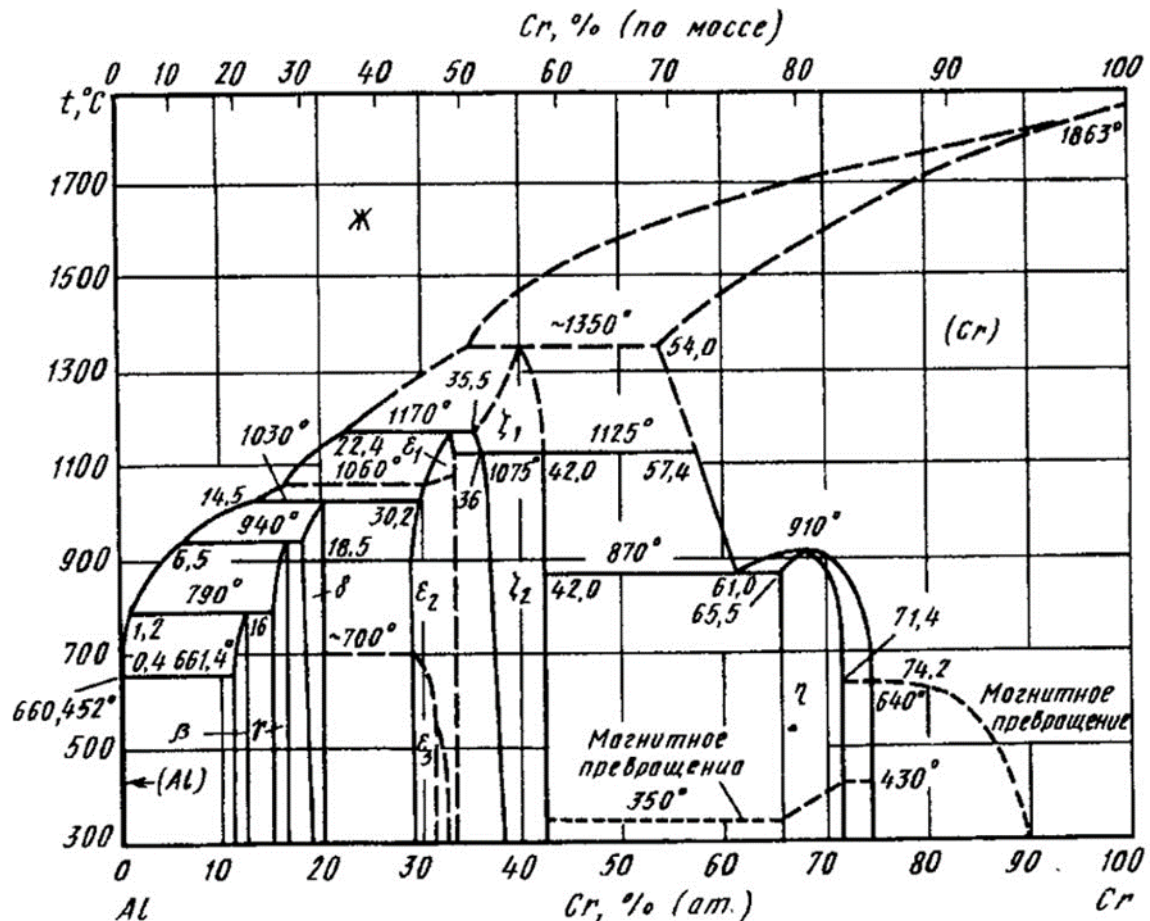


Рисунок 1.1 – Діаграма стану системи Al / Cr [2]

Твердий розчин на основі Cr та фаза  $\eta$  антиферомагнітні при температурах нижче температури Нееля, яка підвищується від 37 °C до 640 °C для  $\eta$  фази.

### 1.3 Захисні покриття на основі Al / Cr

Для підвищення ефективності захисних покриттів при їх виготовленні потрібно застосовувати матеріали з певною структурою, хімічною та механічною цілісністю за високих температур. Внаслідок своїх значних термо-

хімічних властивостей, алюміній є одним з таких матеріалів. Наприклад фаза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) має високу твердість та зносостійкість, термічну стабільність та хімічну інертність в більшості агресивних середовищ. Саме через це дуже багато досліджень сфокусовані на покращенні вищезазначених властивостей, а також формуванні аморфних чи метастабільних фаз. Отримують корунд за допомогою методу фізичного парового осадження, а також методу хімічного парового осадження за температури 800 °C [3].

В залежності від умов синтезу, алюміній може існувати в різних проміжних поліморфних фазах. Кожна з цих фаз має різні механічні та термічні властивості, проте їх метастабільність суттєво впливає на застосування при підвищених температурах 600 °C – 1200 °C [3].

Фазові перетворення в термодинамічно стабільну та більш компактну структуру корунду можуть супроводжуватися утворенням тріщин, що призводить до руйнування покриттів. Відносно успішним інженерним рішенням цієї проблеми є легування хромом. Однак, оскільки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  забезпечує більш повільну, ніж  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , іонну дифузію, вміст алюмінію повинен бути настільки великим, наскільки це можливо.

Оксиди та нітриди на основі алюмінію та хрому, синтезовані за допомогою катодного дугового випаровування, є системами матеріалів, які використовуються для різання чи фрезерування. Такій популярності сприяють їх термомеханічні характеристики, зносостійкість та жаростійкість. Оскільки існує потреба у покращенні властивостей різних систем покриттів, актуальним лишається питання підвищення зносостійкості та продуктивності більшості промислових компонентів. Механічні характеристики та термічна стабільність багатьох перехідних металічних ніридів алюмінію, наприклад  $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ , залежить від складу алюмінію, його кристалічної структури та умов фазоутворення [3].

Синтез покриттів за допомогою фізичного парового осадження та частково катодного дугового випаровування спричиняє зростання концентрації

пересичених метастабільних та термодинамічно нестабільних покриттів, які піддаються процесам термічного розпаду. Наприклад,  $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$  розпадається до двофазного  $\text{Al} / \text{N}$  та  $\text{Cr}$  при відпалі за температур 900 °С чи 1000 °С. Такі фазові переходи істотно впливають на синтез покриттів [3].

У роботі [4] було досліджено термічну стабільність багат шарових покриттів  $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N} / (\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$  на основі  $\text{Al}_{0.70}\text{Cr}_{0.30}$ , отриманих за допомогою дугового випаровування. Дослідження властивостей проведено методами диференційної скануючої калориметрії, термічного гравіметричного аналізу, рентгеноструктурного фазового аналізу та трансмісійної електронної мікроскопії. Встановлено, що оксиди  $\text{Cr}$  з покриттів  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  сформовані внаслідок відпалу за температури  $\sim 1050$  °С. Також виявлено, що структурна цілісність  $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N} / (\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$  покриттів зростає разом зі збільшенням об'ємної частки оксидів-нітридів за температури  $\sim 1200$  °С. У результаті було виявлено, що для покращення термічної стабільності покриттів перспективним є комбінування покриттів нітридів  $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$  з системою  $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$  [4].

У роботі [5] було досліджено структуру, механічні характеристики та термічну стабільність покриттів  $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ . Досліджувані композиції виготовлено методом випаровування катодів, виготовлених за допомогою порошкової металургії:  $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}$ ,  $\text{Al}_{0.70}\text{Cr}_{0.30}$ ,  $\text{Al}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}$  та  $\text{Al}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}$ . Було досліджено мікроструктуру, механічні характеристики, структурну еволюцію покриттів у процесі вакуумного відпалу та відпалу в окислюючій атмосфері. Структура покриттів зі збільшеним вмістом  $\text{Al}$  складалася з дрібнокристалічної кубічної фази та фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В результаті було встановлено, фазове перетворення у вихідному зразку починає відбуватися за температур 800 °С – 1050 °С. В композиціях зі збільшеним вмістом  $\text{Cr}$  спостерігалась кристалізація фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  відразу без додаткових фазових перетворень до температур 1500 °С. Також встановлено, що для композицій  $(\text{Al}_{0.72}\text{Cr}_{0.28})_2\text{O}_3$  при високотемпературному відпалі в діапазоні температур 900 °С – 1050 °С твердість підвищується з  $\sim 13$  ГПа до 25 ГПа [5].

У роботі [6] було досліджено фазові перетворення в покриттях на основі  $\text{Al}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}$ . Дослідження фазового складу проводились за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії. Встановлено, що підвищений вміст алюмінію сприяє фазовому переходу без утворення метастабільної структури.

У роботі [7] було досліджено можливість отримання тонких плівок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом термічного окислювання за низьких температур. Серед всіх існуючих методів отримання тонких плівок, термічне окислювання є одним з найперспективніших та дозволяє отримати зі сплавів з високим вмістом алюмінію покриття, які показують унікальну властивість само відновлювання від дефектів. Як вже було зазначено, для отримання  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фази потрібна термічна обробка за підвищених температур (більших за  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Для отримання фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  за низьких температур було запропоновано багато різних технік. Наприклад, додавання  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  під час приготування зразків дозволяє знизити температуру утворення фази з  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  внаслідок зменшення енергетичного бар'єру утворення фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Також можливо використати метод термічного окислювання системи  $\text{Fe} / \text{Cr} / \text{Al}$ , який дозволяє отримати фазу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температурах до  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Окрім того, парове осадження з легуванням алюмінію хромом також дозволяє знизити температуру формування фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . У цьому випадку  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  використовується як фундаментальний шар. Такий підхід дозволяє отримати фазу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  за температур  $400\text{ }^\circ\text{C} - 600\text{ }^\circ\text{C}$ .

У роботі [8] було досліджено окислення  $\text{Al} / \text{Cr}$  сплавів для отримання  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  плівок при термічному окислюванні при температурах менших за  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Вплив поверхневої шорсткості, вмісту хрому та температури окислення також було досліджено для різних  $\text{Al} / \text{Cr}$  сплавів. Було досліджено системи  $\text{Al} / \text{Cr}$  зі вмістом  $\text{Cr}$  18 %, 23 %, 27 %, термічне окислювання яких відбувалось при температурах в діапазоні  $620\text{ }^\circ\text{C} - 720\text{ }^\circ\text{C}$  на повітрі. Таке низьке значення температури формування фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в плівкових композиціях на основі  $\text{Al} / \text{Cr}$  спричинено високим вмістом  $\text{Cr}$ . В зразках з 18 %  $\text{Cr}$  та шорсткою поверхнею



фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  була отримана після термічного відпалу тривалістю 100 годин за температури  $720^\circ\text{C}$ . В зразках з 23 % Cr температура утворення фази  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  складає  $670^\circ\text{C}$ . Всі зразки мають високе значення корозійної стійкості.

У роботі [9] фазові перетворення в багатошарових плівкових композиціях на основі Al / Cr з додаванням алюмінію. Досліджувалися нанометричні багатошарові плівки Al / Cr осаджені на сталі підкладки. Період гратки плівкових композицій складав 12 нм. Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків зі зменшеним вмістом алюмінію (менше 30 ат. %) показав присутність піків від Cr. Це пояснюється тим, що межа розчинності алюмінію в хромі становить приблизно 30,7 ат. %. Саме тому зі збільшенням вмісту алюмінію до 52 ат. % чи 62 ат. % вже можна спостерігати утворення фази алюмінію. В покриттях з відсотковим вмістом Al від 30 ат. % до 62 ат. % реакція хрому з алюмінієм призводить до формування фаз  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$  та  $\text{AlCr}_2$ . Також було встановлено, що при вмісті Al 30 ат. % твердість зразків підвищується до 28,6 ГПа.

У роботі [10] було досліджено покриття на основі  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  та  $(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_3$ , отримані методом катодного дугового випаровування. Методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що невеликі (менші ніж 150 нм) сферичні Cr- та Fe- збагачені частинки поведуть себе як ядра для зародження твердого розчину  $(\text{Al, Cr, Fe})_2\text{O}_3$ .

У роботі [11] було досліджено електричні властивості плівкових композицій на основі Cr / Al. По-перше, було виявлено, що електричний опір тонких плівок підвищується пропорційно з відсотковим вмістом алюмінію та досягає свого максимального значення при 25 ат. % Al. Подальше підвищення вмісту алюмінію спричиняє зменшення електричного опору досліджуваних плівкових композицій. Також було встановлено, що тонкі плівки на основі Al / Cr, зі 25 ат. % вмістом алюмінію мають високе значення жаростійкості. За допомогою рентгеноструктурного фазового аналізу було виявлено, що щойно осаджені тонкі плівки Al / Cr зі вмістом алюмінію, меншим за 40 ат. %, мають

ОЦК ґратку. Методом трансмісійної електронної мікроскопії виявлено, що тонкі плівки з відсотковим вмістом алюмінію від 25 ат. % до 51 ат. % мають мікрокристали розміром приблизно 1000 Å в діаметрі. Протягом витримування досліджуваних плівкових композицій в атмосфері нітрогену при температурі 773 К, у зразки з відсотковим вмістом алюмінію в 51 ат. % відбувалося фазове перетворення в  $\text{Cr}_2\text{Al}$  та  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ , у той час як структура плівок з 25-ти відсотковим вмістом алюмінію залишилась незмінною.

У роботі [12] було досліджено оптичні, електричні та структурні властивості плівкових композицій на основі Al / Ti та Al / Cr. У результаті було виявлено, що обидві системи мають значно більше значення електричного опору та нижче значення теплопровідності відносно тонких плівок на основі Al. Встановлено, що збільшення концентрації титану чи хрому в досліджуваних зразках викликає підвищення значення електричного опору.

#### **1.4 Висновки до розділу 1**

1. Встановлено, що основною проблемою при виготовленні плівкових композицій на основі Al / Cr є висока температура фазових перетворень.

2. Проведено літературну розвідку та виявлено, що плівкові композиції на основі Al / Cr є перспективними для застосування в якості захисних покриттів при підвищених температурах.



## 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Матеріали дослідження

Матеріали для дослідження обрані відповідно до поставлених у роботі задач, обґрунтовані тим, що при високотемпературному вакуумному відпалі можливо встановити закономірності фазових перетворень в плівкових композиціях Al / Cr. Відповідно до поставлених задач було досліджено фазовий склад у двошарових плівкових композиціях Al / Cr. Задача полягає у тому, щоб дослідити фазові перетворення в системах Al / Cr, адже система є перспективною в якості захисних покриттів для роботи в агресивних умовах.

Двошарові плівки Al (50 нм) / Cr (50 нм) були отримані методом термічного випаровування в вакуумі не нижче  $10^{-2}$  Па. Випаровування відбувалося з вольфрамового випаровувача. Відстань між підкладкою та випаровувачем складала 90 мм, що забезпечувало рівномірність нанесення плівки по площині підкладки. В якості підкладок використовувалися монокристал NaCl, кераміка, сітал СТ50-2. Підкладки перед початком наплення не прогрівалися для того, щоб запобігти протікання неконтрольованої дифузії. Маса випаровуваного матеріалу була розрахована відповідно для отримання необхідної товщини плівок, та складала: 5 мг – 6 мг алюмінію та 8 мг – 10 мг хрому. Таке співвідношення обумовлено тим, що чим важчий метал, тим більше його потрібно випарувати для отримання бажаної товщини. Товщина шарів плівок визначалась за допомогою інтерферометра МІІІ-4 з точністю 10 %. Сумарна тривалість високотемпературного відпалу складала 5 хв. Нагрів проводився за допомогою електронної гармати, встановленої у вікно спостереження вакуумної камери електронографа. Температура відпалу контролювалась термопарою хромель-алюмель 708.

## 2.2 Методика дослідження

### 2.2.1 Електронографічні дослідження

Електронографія – це дифракційний метод аналізу кристалічного стану речовини. Загальний час отримання експозиції для отримання електронограм займає приблизно секунду. Це обумовлюється взаємодією між електронами та атомними ядрами. Потенціальне поле останніх значно сильніше за взаємодію рентгенівського випромінювання та маси електронів, розташованих на електронних орбітах атомів. Це дозволяє отримувати електронограми під час термічної обробки досліджуваного зразку, що є безумовною перевагою цього методу аналізу кристалічного стану речовини. Проте, дослідження обмежені допустимою товщиною просвічуваного зразка, що складає приблизно декілька десятків нанометрів. Це обмеження накладається сильною взаємодією між речовиною та електронами.

На електронограмах спостерігаються рівномірно затемнені кола, а в випадку зйомки на рухому фотопластину, спостерігаються паралельні лінії. Якщо ж на електронограмі присутні потовщені віддзеркалені дуги, то це свідчить про переважну орієнтацію зерен, тобто текстуру. Електронограми такого типу виникають при пружному одноразовому розсіянні.

Фазовий склад та фазові перетворення визначаються за допомогою аналізу інтенсивності та розташування інтерференційних рефлексів, утворених після дифракції електронів на кристалічній ґратці досліджуваного зразку. Розрахунок міжплощинних відстаней фаз в кристалічній структурі досліджуваного зразку проводиться за співвідношенням між сталою приладу та діаметром характерного інтерференційного рефлексу. Сталу приладу можна визначити відносно відстані між розсіюючим зразком, а також фотопластиною і дебройлівською довжиною хвилі електрона. Після проведення розрахунків міжплощинних відстаней згідно з таблицями ASTM можливо отримати фазовий склад досліджуваних зразків, а також розрахувати параметри його кристалічної ґратки. Щоб провести

дифракційний аналіз зразків в роботі було застосовано електронограф ЕМР-100, електронно-оптична схема якого зображена на рисунку 2.1.

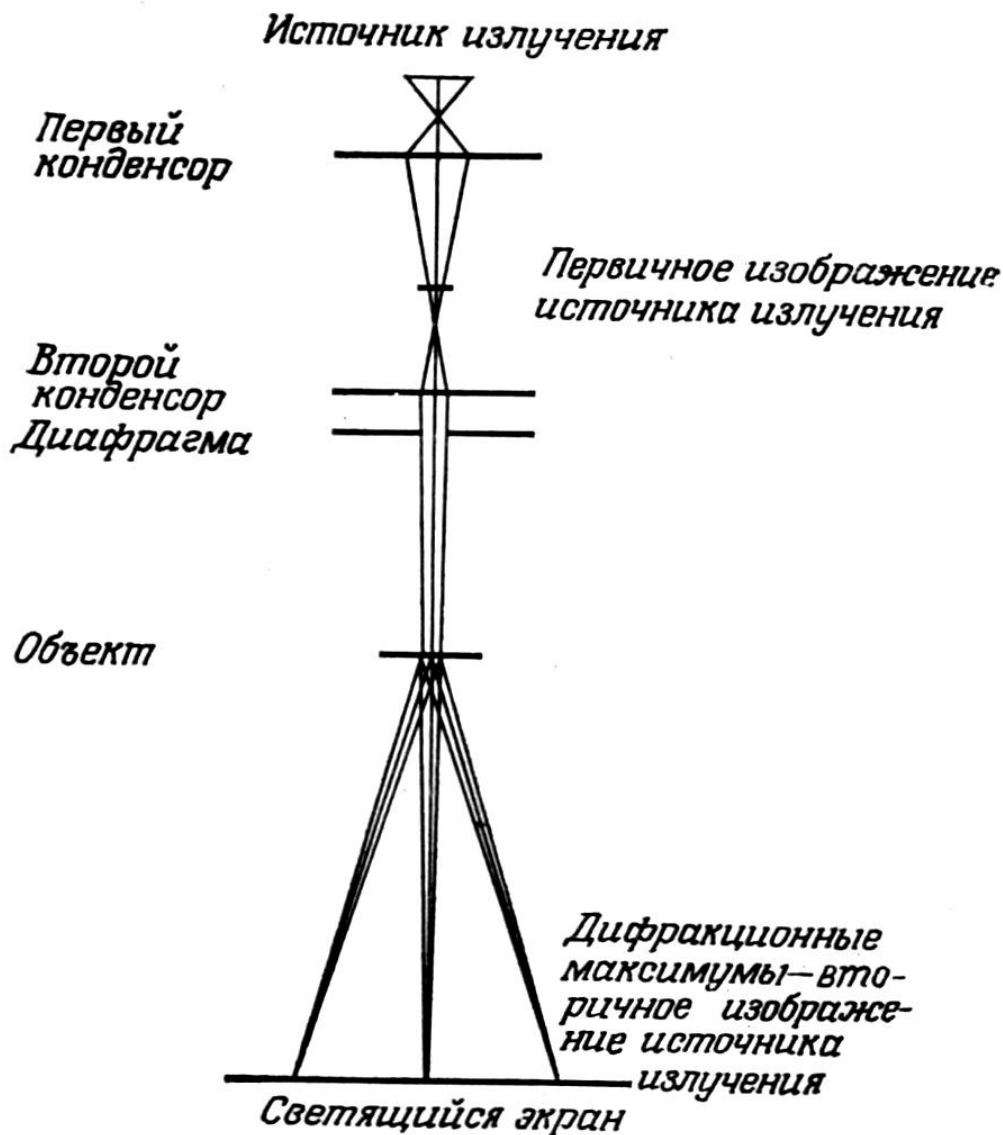


Рисунок 2.1 – Оптична схема електронографа ЕМР-100 [13]

В електронній гарматі електронографа відбувається термоелектронна емісія з вольфрамового катода. Потім електрони прискорюються під дією електричного поля з різницею потенціалів 75 кВ – 100 кВ за допомогою електростатичної лінзи. Зразок в вигляді тонкої плівки з товщиною 200 Å – 400 Å (досліджуваний об'єкт) опромінюють електронним променем, що було сформоване з електронів під дією магнітних полів конденсорних лінз.

Відбувається дифракція електронів на кристалічній ґратці досліджуваних зразків. Під час електронної дифракції на скляній фотопластині реєструється необхідна інтерференційна картина.

На екрані електронографа можна спостерігати електронограми через свічення речовини-люмінофора. Після того, як на фотографічна пластинка була встановлена на екран, електрони будуть викликати на ній фотохімічні реакції, що є причиною фіксування відповідної електронограми на фотографічній пластинці. Значення прискорюючої напруги, застосованої в даній роботі, складає 75 кВ.

### **2.2.2 Трансмісійна електронна мікроскопія**

Трансмісійну електронну мікроскопію використовують для того, щоб дослідити мікроструктуру та фазовий склад матеріалу. У склад мікроскопу входить електронно-оптична система, вакуумна система, система електроживлення та система охолодження лінз. Відповідне зображення формується завдяки проєкційній системі. У колоні мікроскопу є електронна гармата, а також блок лінз і система реєстрації. Катодом є електрод, котрий виготовляється із вольфрамового дроту, товщина якого складає 0,3 мм. У блоці конденсорних лінз розміщено два конденсори, а також відхиляюча система. На рисунку 2.2 зображена схема формування зображення в трансмісійному електронному мікроскопі. Щоб значно зменшити термічне навантаження на об'єкт, котре викликане гальмуванням електронів масою зразка, використовується подвійний конденсор. Для того щоб провести юстування освітлювача відносно об'єктива застосовується відхиляюча система, яка складається з електромагнітних та електростатичних катушок.

Якість роботи мікроскопу визначає об'єктивна лінза, в верхній частині котрої знаходяться шлюзові пристрої, та механізм встановлення заміни об'єкту.

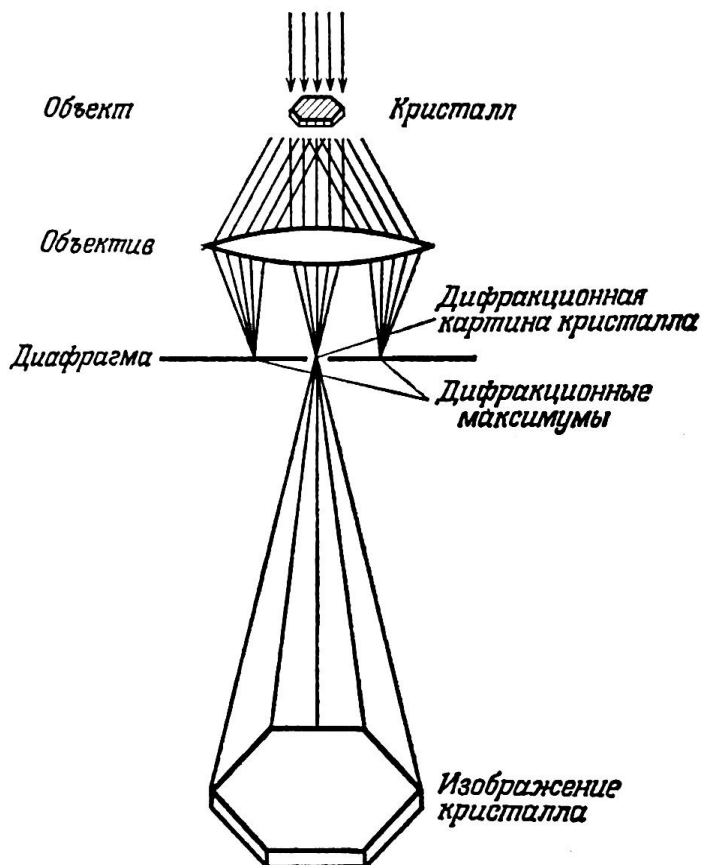


Рисунок 2.2 – Оптична схема трансмісійного електронного мікроскопа [14]

В мікроскопі можливо провести заміну об'єкта без запуску повітря до середини колони. У середній частині лінзи розташовані обмотки збудження, полюсний накінцівник, а також механізм апертурної діафрагми. В нижній частині об'єктиву, тобто у тубусі, знаходяться механізми мікродифракції, стигматори об'єктивної та проміжної лінз та механізм юстування.

До проекційного блоку входить проміжна та проекційна лінза. Проміжна лінза застосовується для переходу від спостереження мікроскопічної картини до режиму мікродифракції, а також щоб регулювати збільшення зображення досліджуваного об'єкту.

Формування первинного, чи дифракційного зображення об'єкту відбувається у головній фокальній площині об'єктива.

Так як у електронному мікроскопі застосовують електронні промені з довжиною хвилі, котра менша ніж міжплощинна відстань кристалічної ґратки, в

головній фокальній площині об'єктиву повинна з'явитись дифракційна картина, відповідна до кристалічної структури об'єкту.

Застосувавши селекторну діафрагму можливо окреслити ділянку зображення, з котрої бажано отримати необхідну електронограму.

Перенесення зображення вибраної ділянки зразка з площини зображення об'єктивної лінзи чи з фокальної площини об'єктивної лінзи в предметну площину проєкційної лінзи відбувається за допомогою проміжної лінзи. Проекційна лінза забезпечує перенесення збільшеного зображення відповідної ділянки в свою площину зображення, де знаходиться флуоресцентний екран для спостереження чи електронна система реєстрації.

Використання проміжної лінзи у оптичній системі електронного мікроскопу дозволяє переходити від спостереження мікроскопічного зображення досліджуваних кристалічних об'єктів до спостереження дифракційної картини електронів (для аморфного зразка – картини розсіяння електронів) на кристалічній ґратці досліджуваного зразка методом зміни оптичної сили проміжної лінзи.

Щоб одержати дифракційні картини з осі електронного мікроскопу потрібно видалити апертурну діафрагму, котра розташовується для виключення дифрагованих променів в формуванні зображення та підвищення його контрасту (режим амплітудного контрасту). Інакше в режимі дифракції апертурна діафрагма затримує значну частину дифрагованих пучків.

Тож, предметом для головної проєкційної лінзи стає дифракційна картина, а в площині екрану з'являється значно збільшене електронне зображення відповідної картини [14].

### **2.2.3 Вторинна іонна мас-спектроскопія**

Під час взаємодії швидких іонів з твердим тілом відбувається вибивання атомів і молекул матеріалу як в нейтральному, так і в зарядженому стані.

Найбільш важливими характерними особливостями методу, які викликають підвищений інтерес до нього, являються дуже низький поріг чутливості для більшості елементів. Дія високоенергетичного пучка первинних іонів на досліджувану поверхню призводить до емісії з неї атомів і молекул матеріалу як в нейтральному, так і в зарядженому стані у вигляді позитивних і негативних іонів. Для опису процесів емісії вторинних іонів і встановлення взаємозв'язку між кількістю іонів і фізичними та хімічними властивостями мішеней, що бомбардуються, використовуються наступні коефіцієнти:

- 1) коефіцієнт ВІЄ;
- 2) вихід вторинних іонів для багатокomпонентної мішені;
- 3) коефіцієнт розпилення;
- 4) коефіцієнт іонізації;
- 5) ступінь іонізації.

Емісія вторинних іонів виникає у тому випадку, якщо енергія первинних іонів перевищує деяке порогове значення (30 еВ – 80 еВ). При підвищенні енергії первинних іонів інтенсивність емісії вторинних іонів, як правило, посилюється. За допомогою коефіцієнта іонізації для різних елементів можна визначити коефіцієнт відносної чутливості, що представляє практичний інтерес при кількісному аналізі в мас-спектрометрії вторинних іонів. Як і інші методи аналізу, ВІМС має певні аналітичні характеристики та обмеження в застосуванні. Аналітичність конкретного інструментального методу складається з можливості встановлення однозначного зв'язку між концентрацією складової досліджуваної речовини (елемента, ізотопу, молекули, хім. сполуки) та зареєстрованим вихідним сигналом вимірювального приладу (струм, напруга або кількість імпульсів).

В роботі аналіз проводився на мас-спектрометрі МХ - 7201. У основі принципу його роботи лежить явище вторинної іонно-іонної емісії. При цьому потік вторинних іонів, утворених при бомбардуванні пучком прискорених первинних іонів, несе інформацію про елементний і ізотопний склад

досліджуваного об'єкту, а також про тривимірний концентраційний розподіл елементів по поверхні і глибині зразка. Вибиті зі зразка частки складаються з позитивних і негативних іонів, а також нейтральних часток. Далі обробка розпорошених часток відбувається в три стадії:

1) електронна лінза під назвою імерсійний об'єктив відбирає з усього потоку часток тільки позитивно заряджені іони, які далі потрапляють в спеціальну електростатичну лінзу під назвою монополь;

2) на електроди монополя подається як постійне, так і змінне напруга, величини якої визначають можливість проходження через лінзу тільки іонів з певним значенням  $m/q$  [15];

3) минулі через монополь іони потрапляють на іонно-електронний перетворювач. У ньому іони, бомбардуючі негативно заряджений електрод, викликають емісію вторинних електронів, які потім потрапляють на підсилювач вторинних електронів ВЭУ, який, у свою чергу дає сигнал, пропорційний або іонному струму (аналоговий режим), або дає кількість іонів, що прийшли за певний час (дискретний режим) [15].

Коефіцієнт вторинної іонно-іонної емісії залежить від цілого ряду чинників, передусім від енергії первинного пучка, щільності потоку первинних іонів, матеріалу досліджуваного зразка, складу первинного іонного потоку і має складний енергетичний і кутовий розподіл в просторі. Усе це призводить до того, що вторинний іонно-іонний мас-спектрометр має велике число органів управління і налаштування.

У приладі МХ - 7201 як джерело іонів використовується джерело з холодним катодом. Він формує іонний потік з максимальним струмом в пучку до 25 мкА, енергія іонів може мінятися до 10 кеВ. Площа плями фокусування іонів на поверхні зразка може мінятися від 0,5 мм<sup>2</sup> до 6 мм<sup>2</sup>. В якості мас-аналізатора в цьому приладі використовується динамічний мас-аналізатор монопольного типу. Функціональну схему мас-спектрометра вторинних іонів МС-7201М представлено на рисунку 2.3.



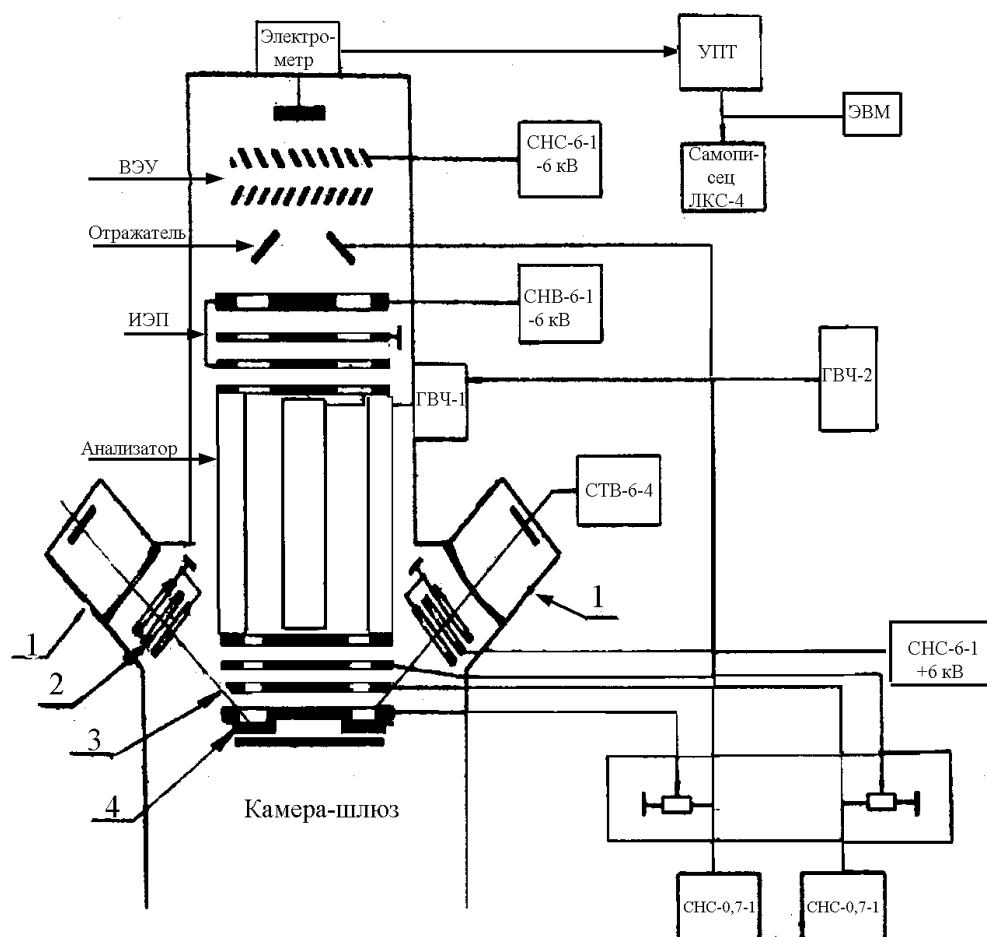


Рисунок 2.3 – Функціональна схема мас-спектрометра вторинних іонів  
МС – 7201М [15]

В якості системи реєстрації в приладі МХ – 7201 використовується комп'ютер. Положення піку окремої маси відносно початку розгортки дозволяє визначати значення його питомого заряду, а висота піку пропорційна початковій концентрації цього елементу в досліджуваному зразку.

## 2.3 Висновки до розділу 2

1. Встановлено, що для досліджень фазових перетворень в системі Al / Cr цілком підходить застосування методу дифракції електронів високої енергії.
2. Для визначення особливостей структури досліджуваної системи найбільш ефективним є метод трансмісійної електронної мікроскопії.

3. Для визначення пошарового розподілу Al та Cr в досліджуваній системі бажано застосовувати метод мас-спектроскопії вторинних іонів, що надає якісну картину без кількісної характеристики.

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Електронографічні дослідження

Електронографічні дослідження структури системи Al / Cr досліджувалися за допомогою електронографії на просвіт.

Аналіз електронограми іншого плівкового зразку за кімнатної температури дозволив виявити присутні фази Al та Cr. Пік від Al (200) та Cr (200) накладаються один на одного, проте за цієї температури домінує переважно фаза алюмінію. Електронограму представлено на рисунку 3.1. Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.1.

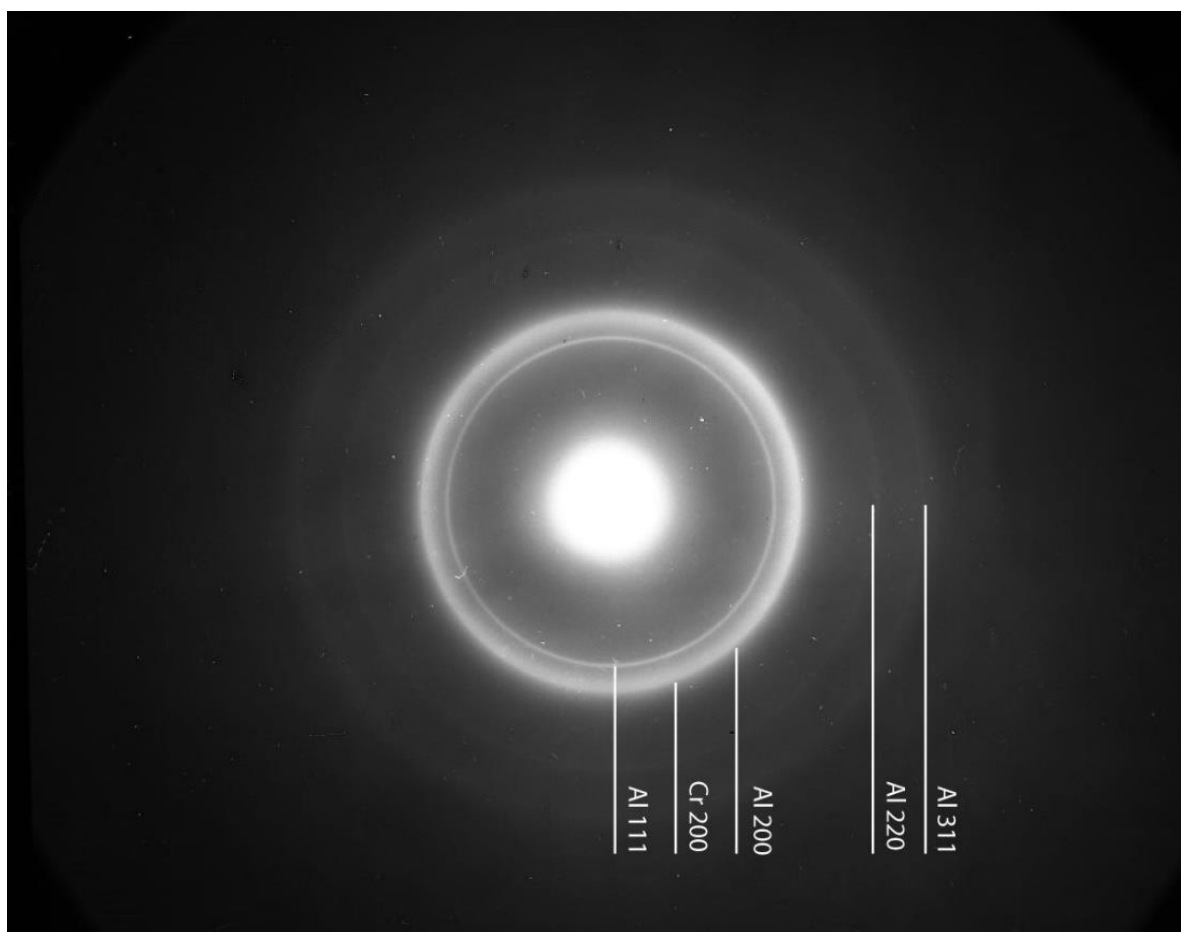


Рисунок 3.1 – Електронограма зразку Al/Cr при кімнатній температурі

Таблиця 3.1 – Розрахунок вихідної електронограми зразку Al / Cr

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	L	C, піх·Å	d, Å	Фаза
1	266	1	1	1	629,95	2,36	Al
2	304	2	0	0	629,95	2,07	Cr, Al
3	437	2	2	0	629,95	1,44	Al
4	517	3	1	1	629,95	1,21	Al

Після термічного відпалу до температури 380 °C на електронограмі починають з'являтися піки від Cr. Електронограму зразку після відпалу до температури 380 °C представлено на рисунку 3.2.

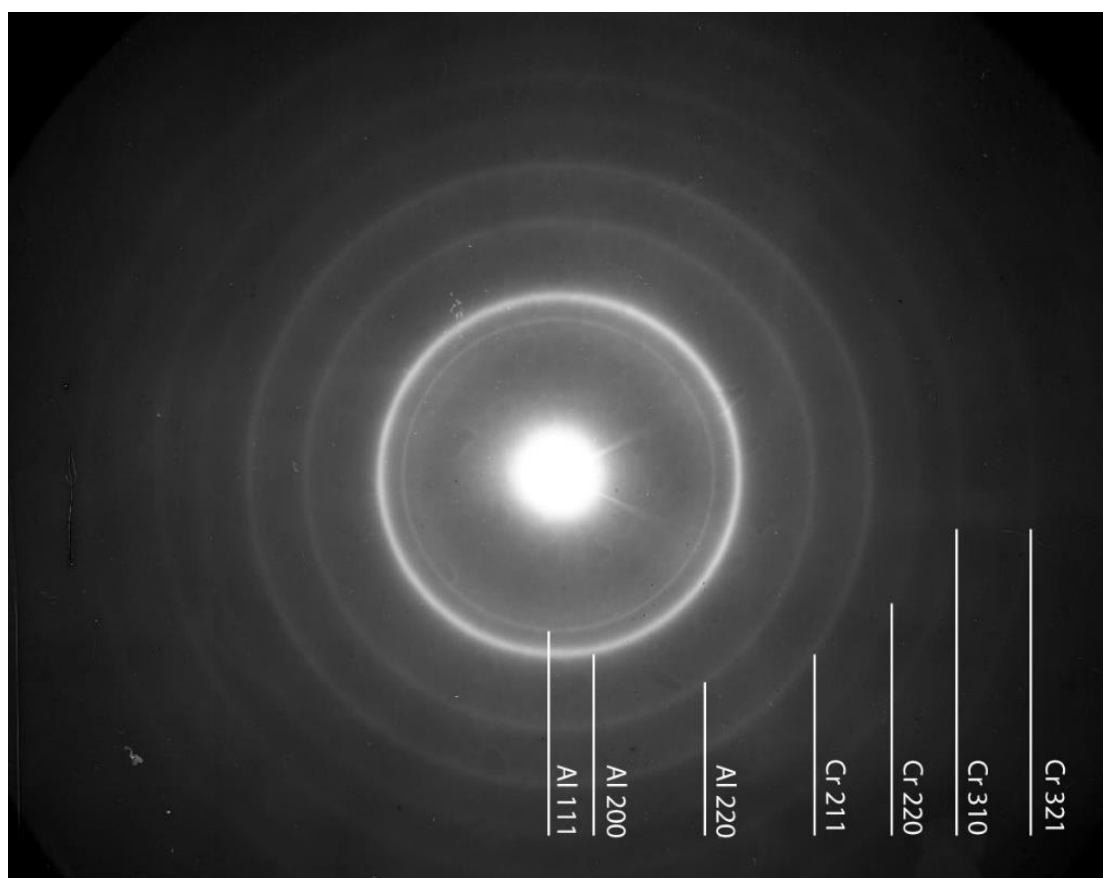


Рисунок 3.2 – Електронограма зразку Al/Cr під час термічного відпалу у вакуумі до температури 380 °C

За температури 380 °C відбуватися незначне розчинення алюмінію в хромі, що дуже добре спостерігається на представленій електронограмі, про що свідчить незначна зміна діаметрів відповідних дифракційних кілець. Структура плівки змінюється, на електронограмах починають домінувати рефлексії від ОЦК фази хрому, що має відноситись до твердого розчину на основі хрому. Треба відмітити, що діаметр кілець від ГЦК Al фази незначно збільшується, що відповідає зменшенню періоду її кристалічної ґратки. Натомість діаметри кілець від Cr зменшуються, що відповідає зростанню періоду її кристалічної ґратки. Обидва явища підтверджують припущення, що відбувається процес дифузії взаємодифузії шарів хрому та алюмінію з утворенням двох твердих розчинів – один на основі ОЦК ґратки хрому, інший на основі ГЦК ґратки алюмінію.

Відповідно зменшується кількість кілець від Al, при цьому збільшується кількість кілець від Cr. Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr після відпалу у вакуумі до температури 380 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	268	1	1	1	629,95	2,35	Al
2	310	2	0	0	629,95	2,03	Al
3	432	2	0	0	629,95	1,45	Cr
4	534	2	1	1	629,95	1,17	Cr
5	610	2	2	0	629,95	1,03	Cr
6	685	3	1	0	629,95	0,91	Cr
7	811	3	2	1	629,95	0,77	Cr

Аналіз електронограми плівкового зразку під час відпалу за температури 380 °C показав присутність фаз Al та Cr. Електронограму досліджуваного зразку представлено на рисунку 3.3.

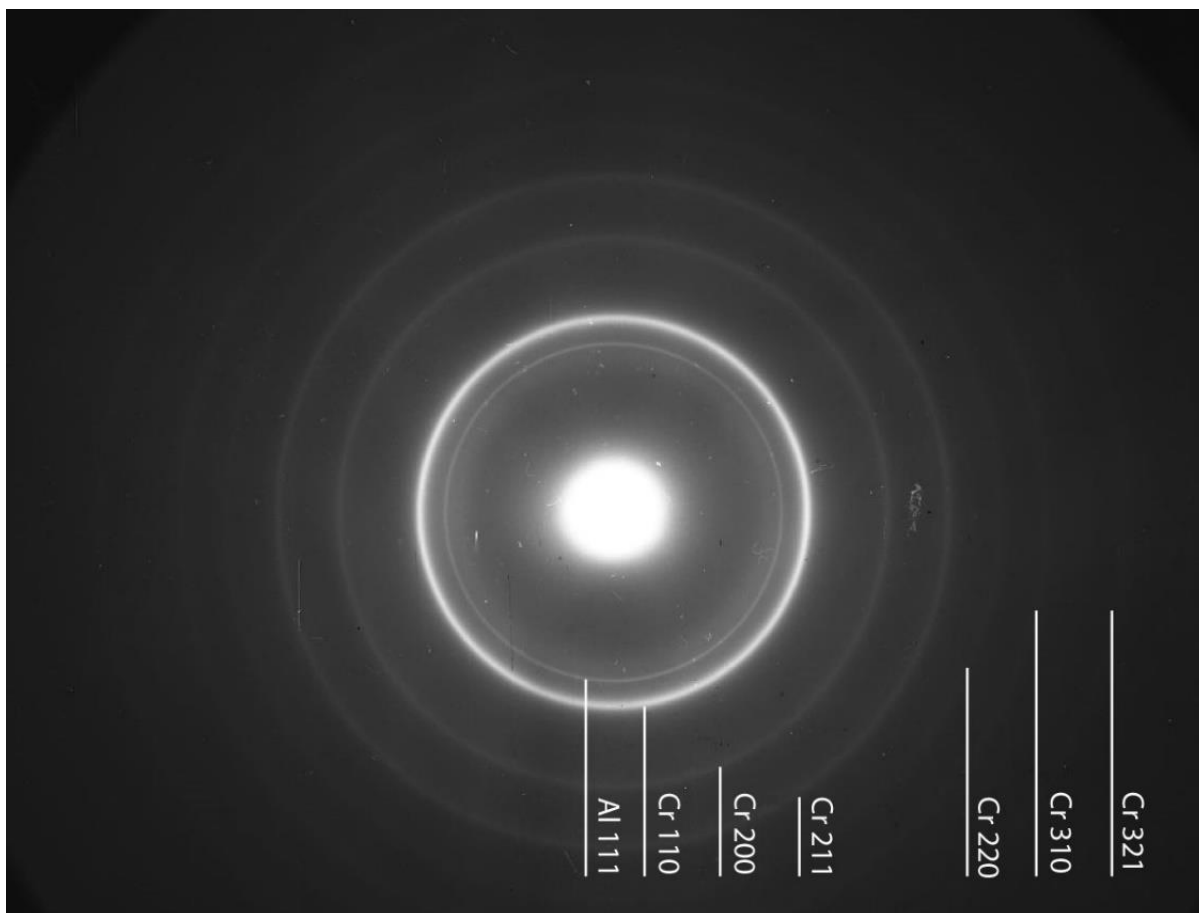


Рисунок 3.3 – Електронограма зразку Al / Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 380 °C

Аналіз електронограм показав, що при даній температурі відпалу все ще зберігається ГЦК фаза на основі (Al), на що вказує присутність лінії(111). Характерним є те, що ширина даного рефлексу значно вужча, ніж та, що притаманна ОЦК фазі твердого розчину на основі хрому. Це свідчить про ріст зерен ГЦК фази Al і водночас про збереження дрібнозернистої структури фази твердого розчину на основі хрому.

Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr під час відпалу у вакуумі за температури 380 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	267	1	1	1	629,95	2,35	Al
2	306	1	1	0	629,95	2,05	Cr
3	433	2	0	0	629,95	1,45	Cr
4	527	2	1	1	629,95	1,19	Cr
5	608	2	2	0	629,95	1,03	Cr
6	686	3	1	0	629,95	0,91	Cr
7	811	3	2	1	629,95	0,77	Cr

Аналіз електронограми іншого плівкового зразку під час відпалу за температури 385 °C дозволив виявити присутність фаз Al та Cr (рис. 3.4).

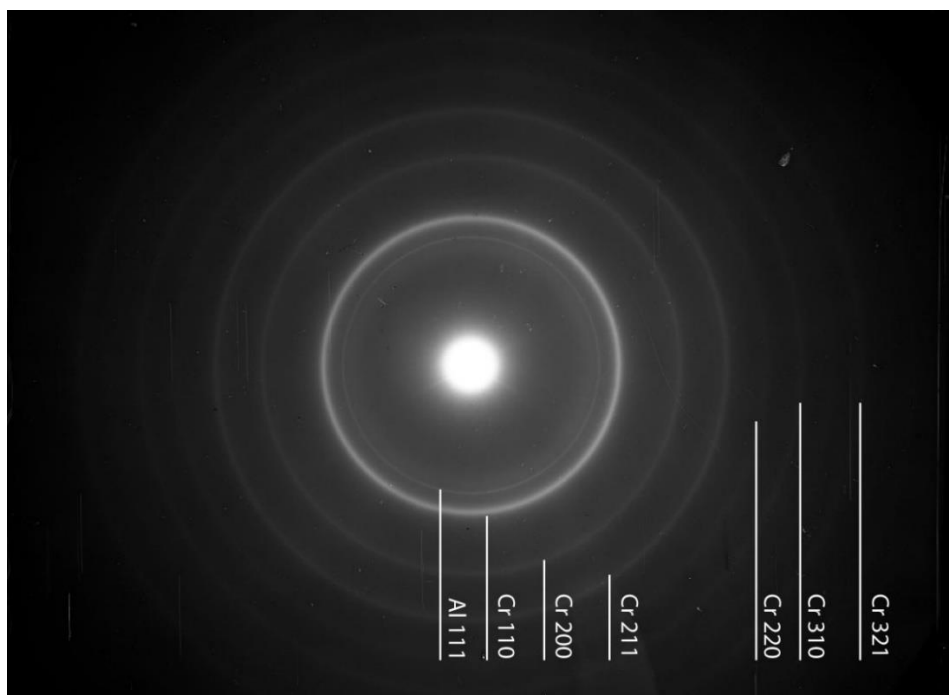


Рисунок 3.4 – Електронограма зразку Al/Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 385 °C

Слід зазначити, що при даній температурі відпалу чіткість дифракційних кілець від ГЦК фази на основі алюмінію зменшується, що свідчить про поступовий її перехід або в твердий розчин на основі хрому, або в стан аморфного оксиду. Діаметр дифракційного кільця від ГЦК фази на основі алюмінію також зменшується, а діаметр дифракційних кілець ОЦК фази на основі хрому збільшується. Результати розрахунку електронोगрами представлено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Розрахунок електронोगрами зразку Al/Cr під час відпалу у вакуумі за температури 380 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	266	1	1	1	629,95	2,36	Al
2	307	1	1	0	629,95	2,05	Cr
3	434	2	0	0	629,95	1,45	Cr
4	527	2	1	1	629,95	1,19	Cr
5	612	2	2	0	629,95	1,02	Cr
6	685	3	1	0	629,95	0,91	Cr
7	811	3	2	1	629,95	0,77	Cr

Варто відзначити, що незначне зменшення діаметру кілець від ГЦК фази свідчить про те, що період її кристалічної ґратки збільшується. Водночас діаметри кілець від ОЦК фази збільшуються, що свідчить про зменшення періоду її кристалічної ґратки. Тож дана електронोगрама також підтверджує припущення, що за даних температур відбувається процес взаємодифузії шарів Cr та Al з утворенням двох відповідних твердих розчинів.

Аналіз електронोगрами плівкового зразку під час відпалу за температури 380 °C дозволив виявити присутність фаз Al та Cr, (рис 3.5).



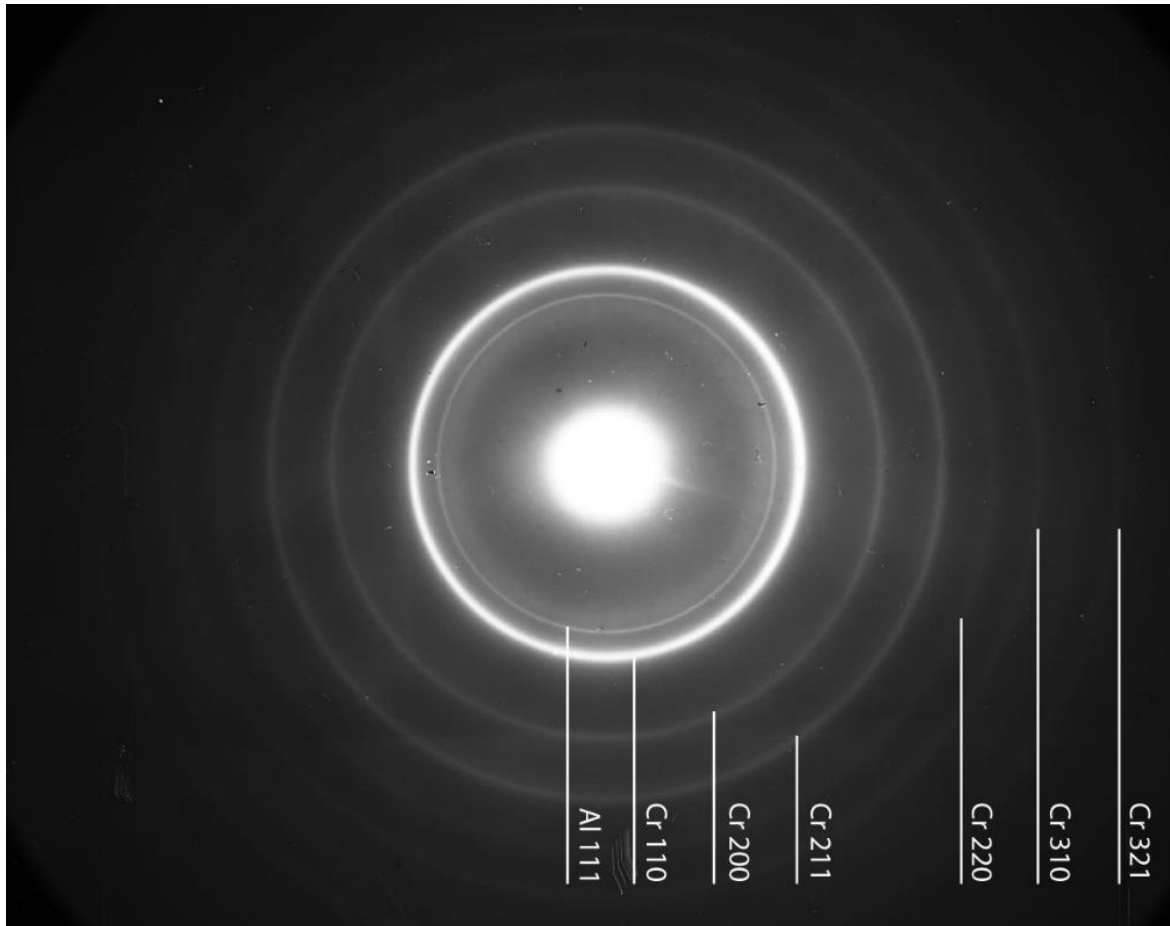


Рисунок 3.5 – Електронограма зразку Al / Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 380 °C

Витримка при даній температурі не призводить до суттєвих змін у порівнянні з попередніми електронограмами. Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr після відпалу у вакуумі до температури 380 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
		h	k	l			
N	D, піх				C, піх·Å	d, Å	
1	265	1	1	1	629,95	2,37	Al
2	303	1	1	0	629,95	2,07	Cr

Продовження таблиці 3.5

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
3	433	2	0	0	629,95	1,45	Cr
4	530	2	1	1	629,95	1,18	Cr
5	606	2	2	0	629,95	1,03	Cr
6	679	3	1	0	629,95	0,92	Cr
7	811	3	2	1	629,95	0,77	Cr

Аналіз електронограми плівкового зразку після відпалу до температури 385 °C дозволив виявити присутність фаз Al та Cr рисунок 3.6.

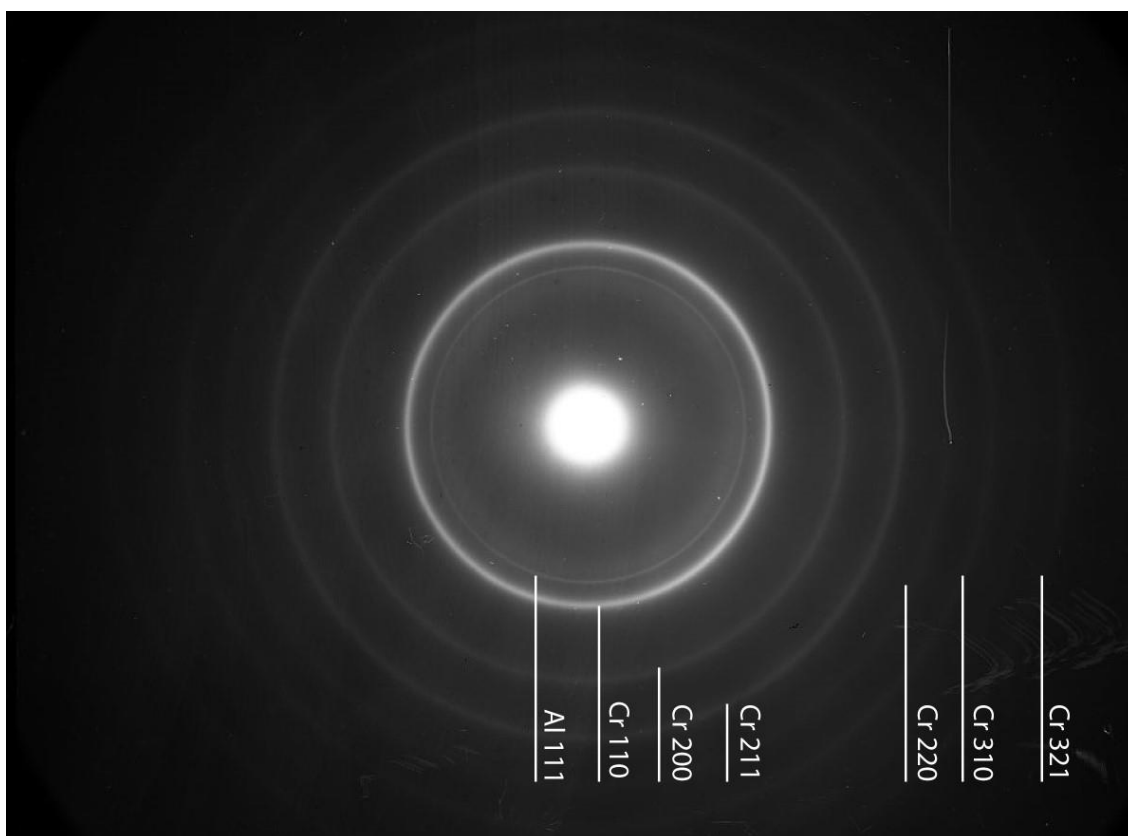


Рисунок 3.6 – Електронограма зразку Al / Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 385 °C

Згідно з даними електронографії у плівках не спостерігається змін структурного та фазового складу. Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr під час відпалу у вакуумі за температури 385 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	262	1	1	1	629,95	2,40	Al
2	305	1	1	0	629,95	2,06	Cr
3	429	2	0	0	629,95	1,46	Cr
4	529	2	1	1	629,95	1,19	Cr
5	557	2	2	0	629,95	1,13	Cr
6	679	3	1	0	629,95	0,92	Cr
7	811	3	2	1	629,95	0,77	Cr

Аналіз електронограми плівкового зразку під час відпалу за температури 430 °C дозволив виявити присутність фаз Al та Cr (рис. 3.7). Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.7. Електронограма від іншого зразка при даній температурі свідчить про те, що ГЦК фаза перетворилася на фазу, яку не можна віднести до ОЦК чи ГЦК. Ймовірно це один із оксидів алюмінію або складного оксиду на основі хрому та алюмінію  $\text{CrAlO}_x$ . Слід відзначити посилення дифракційних рефлексів від ОЦК фази твердого розчину на основі Cr. З огляду на те, що діаметри дифракційних кілець можуть змінюватись в межах похибки вимірювання. Можемо констатувати факт, що насичення ОЦК фази на основі хрому алюмінієм досягло межі розчинення за даної температури, тому подальші зміни маємо асоціювати з фазовими

перетвореннями у алюміній-вмісткій фазі, тобто зростання оксиду на основі Al та Cr. Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.7.

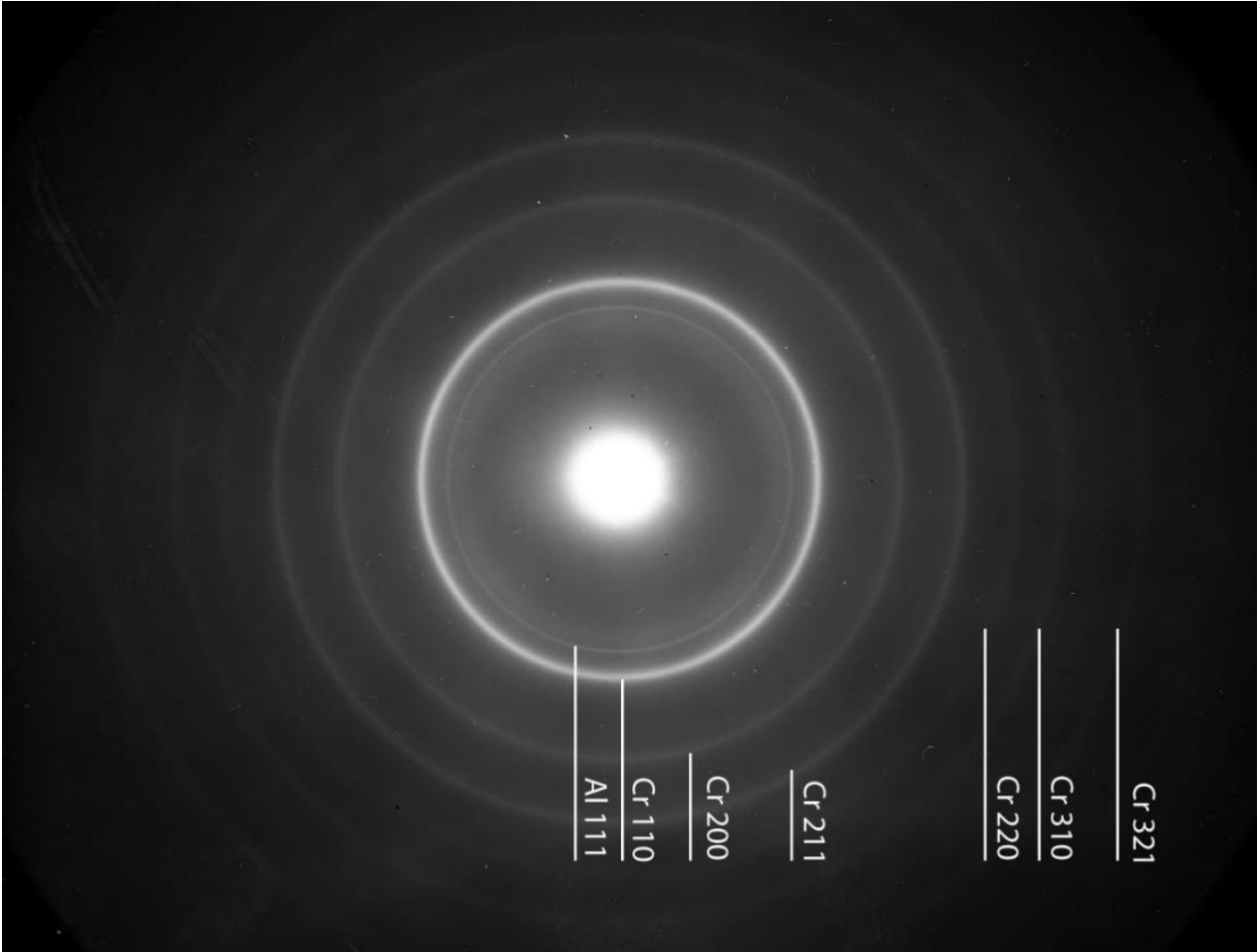


Рисунок 3.7 – Електронограма зразку Al/Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 430 °C

Таблиця 3.7 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr під час відпалу у вакуумі за температури 430 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
		h	k	l			
N	D, піх				C, піх·Å	d, Å	
1	263	1	1	1	629,95	2,39	Al
2	306	1	1	0	629,95	2,05	Cr
3	432	2	0	0	629,95	1,45	Cr

Продовження таблиці 3.7

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
4	529	2	1	1	629,95	1,19	Cr
5	611	2	2	0	629,95	1,03	Cr
6	806	3	1	0	629,95	0,78	Cr
7	263	3	2	1	629,95	2,39	Cr

Аналіз електронограми плівкового зразку під час відпалу за температури 466 °C дозволив виявити присутність фаз Al та Cr (рис. 3.8). Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.8.

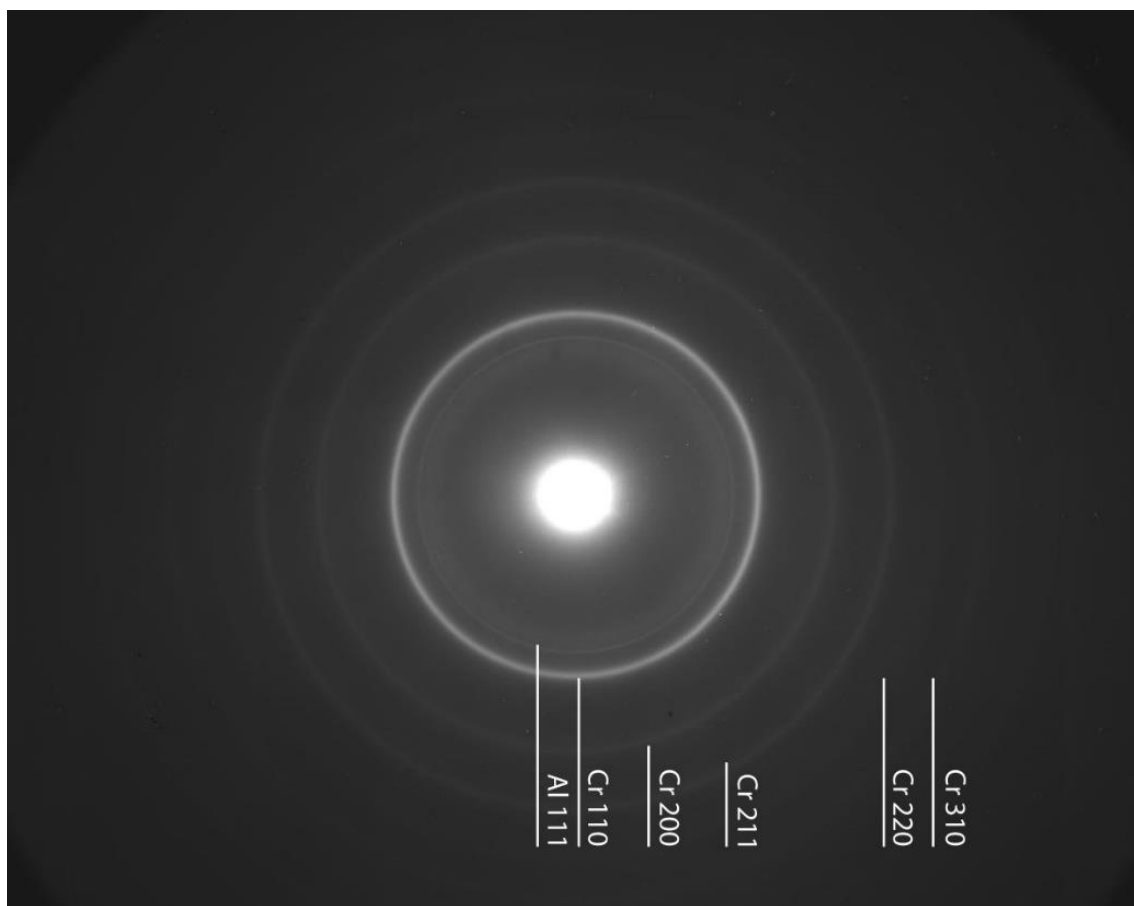


Рисунок 3.8 – Електронограма зразку Al / Cr після термічного відпалу у вакуумі до температури 466 °C

Таблиця 3.8 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr під час відпалу у вакуумі за температури 466 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	267	1	1	1	629,95	2,35	Al
2	304	1	1	0	629,95	2,07	Cr
3	433	2	0	0	629,95	1,45	Cr
4	529	2	1	1	629,95	1,19	Cr
5	610	2	2	0	629,95	1,03	Cr
6	678	3	1	0	629,95	0,92	Cr

Аналіз електронограми плівкового зразку під час відпалу за температури 520 °C дозволив виявити присутні фази Al, а також Cr (рис. 3.9).

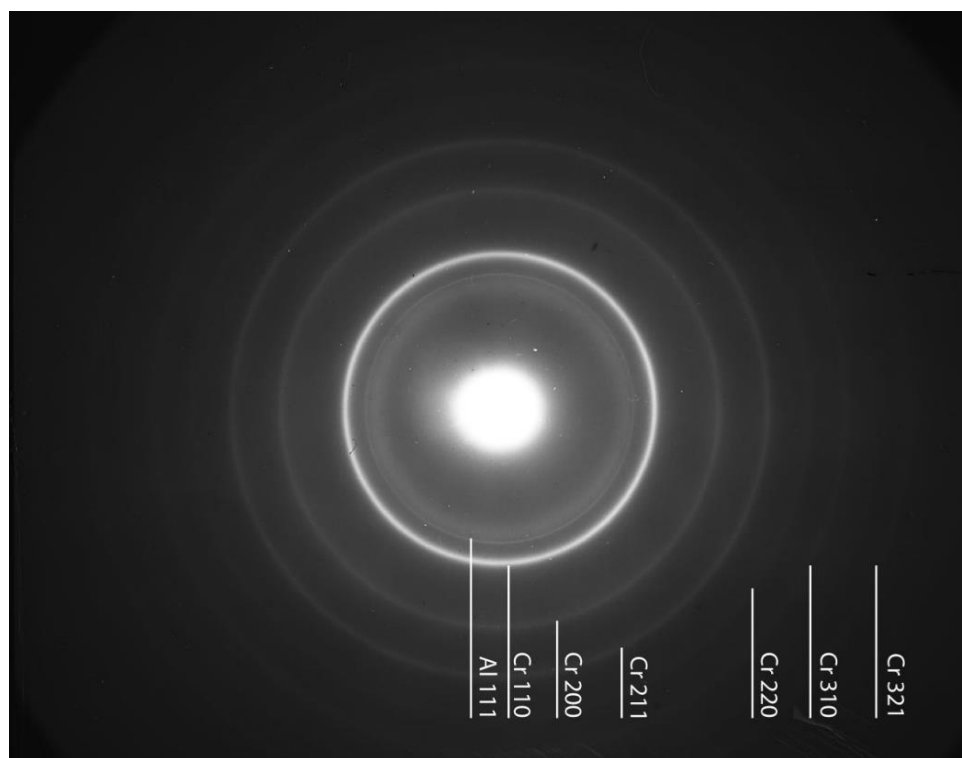


Рисунок 3.9 – Електронограма зразку Al / Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 520 °C

За даної температури підсилюється інтенсивність кільця, що відповідає алюміній-вмісткій фазі, що узгоджується з припущенням про зростання кількості оксидів на основі алюмінію. Результати розрахунку електронोगрами представлено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Розрахунок електронोगрами зразку Al / Cr під час відпалу у вакуумі за температури 520 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	264	1	1	1	629,95	2,38	Al
2	306	1	1	0	629,95	2,05	Cr
3	429	2	0	0	629,95	1,46	Cr
4	528	2	1	1	629,95	1,19	Cr
5	607	2	2	0	629,95	1,03	Cr
6	676	3	1	0	629,95	0,93	Cr
7	803	3	2	1	629,95	0,78	Cr

Аналіз електронोगрами плівкового зразку під час відпалу за температури 630 °C дозволив виявити присутність фаз Al та Cr (рис. 3.10). Електронोगрама що відповідає даному стану відрізняється від тих, що відповідали попереднім станам, присутністю багатьох кілець, які відповідають фазі  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Окрім того спостерігається наявність чіткої дифракційної лінії що відповідає міжплощинній відстані 3,7 Å яку можна було б асоціювати з фазою  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$  за наявності інших рефлексів, що також відповідали б цій фазі. Але виходячи з того, що таких рефлексів ми не спостерігаємо, вказаний вище рефлекс маємо віднести до таких, що потребують подальшого вивчення. Результати розрахунку електронोगрами представлено в таблиці 3.10.

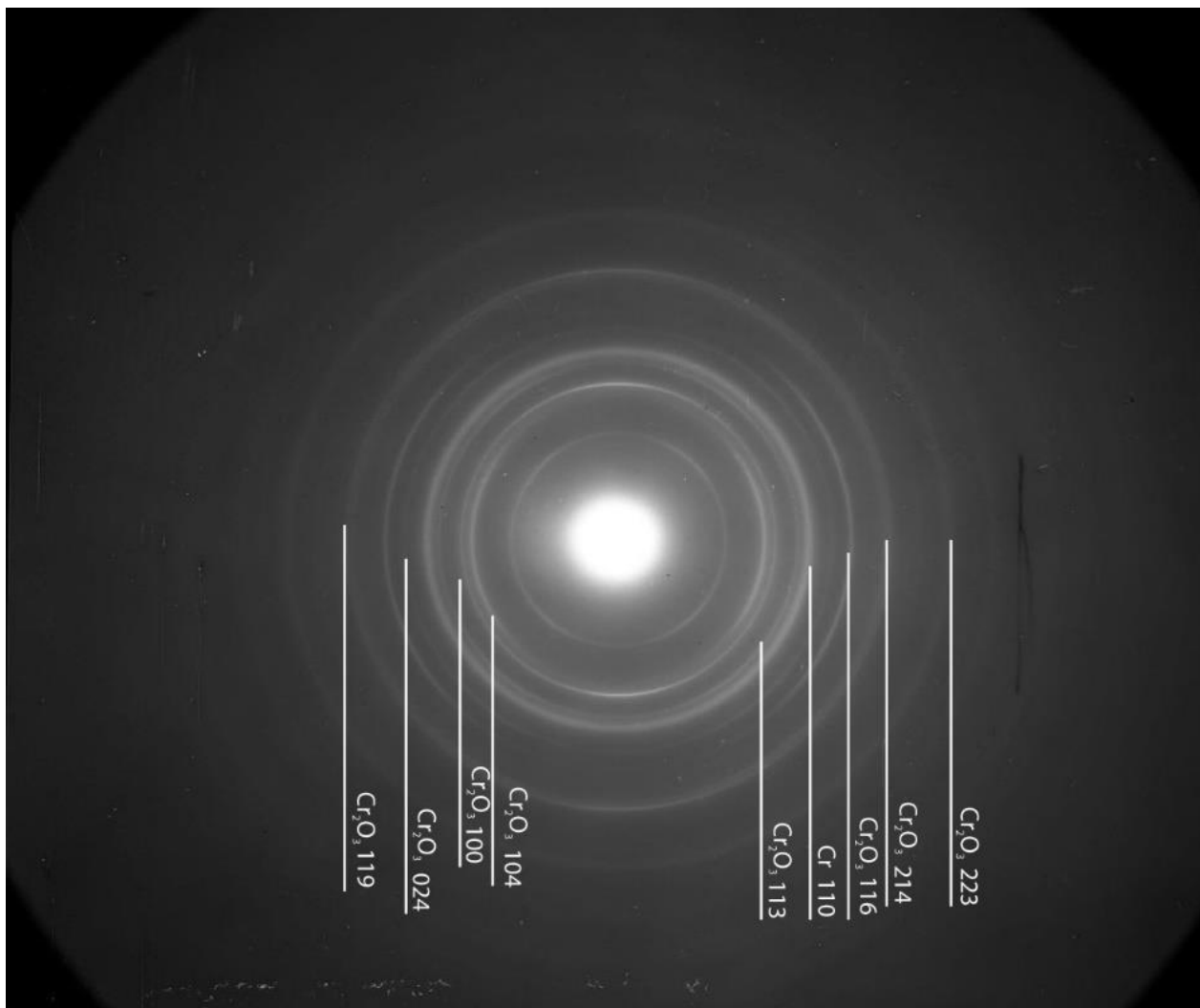


Рисунок 3.10 – Електронограма зразку Al/Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 630 °С

Таблиця 3.10 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr під час відпалу у вакуумі за температури 630 °С

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	170	2	1	1	629,95	3,70	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>
2	232	1	0	4	629,95	2,71	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	250	1	0	0	629,95	2,51	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



Продовження таблиці 3.10

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
4	285	1	1	3	629,95	2,21	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	306	1	1	0	629,95	2,05	Cr
6	341	0	2	4	629,95	1,84	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	371	1	1	6	629,95	1,69	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	430	2	1	4	629,95	1,46	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	476	1	1	9	629,95	1,32	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	527	2	2	3	629,95	1,19	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	598	1	1	6	629,95	1,05	AlCr <sub>2</sub>

Аналіз електронограми плівкового зразку під час відпалу за температури 710 °C дозволив виявити присутність фаз Al та Cr (рис. 3.11). Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.11.

За цієї температури спостерігаємо формування сильних текстурних максимумів на рефlekсах, що відповідають фазі Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Це свідчить про формування переважної орієнтації зерен оксиду відносно електронного променя і відповідно площини плівки. Це може відповідати формуванню крупних плоских зерен оксиду. Наявність фону від непружно-розсіяних електронів може свідчити також про зростання товщини кристалів у напрямку падаючого електронного променя. Усе разом свідчить про процеси рекристалізації та повну зміну вихідного структурно-фазового стану зразку. Тому температуру 630 °C слід вважати граничною для стабільності системи Al/Cr. Також на електронограмі присутні піки від твердого розчину Al<sub>8</sub>Cr<sub>5</sub>, проте їх мала кількість та низька інтенсивність свідчить про те, що дані дифракційні рефlekси потребують подальшого вивчення.

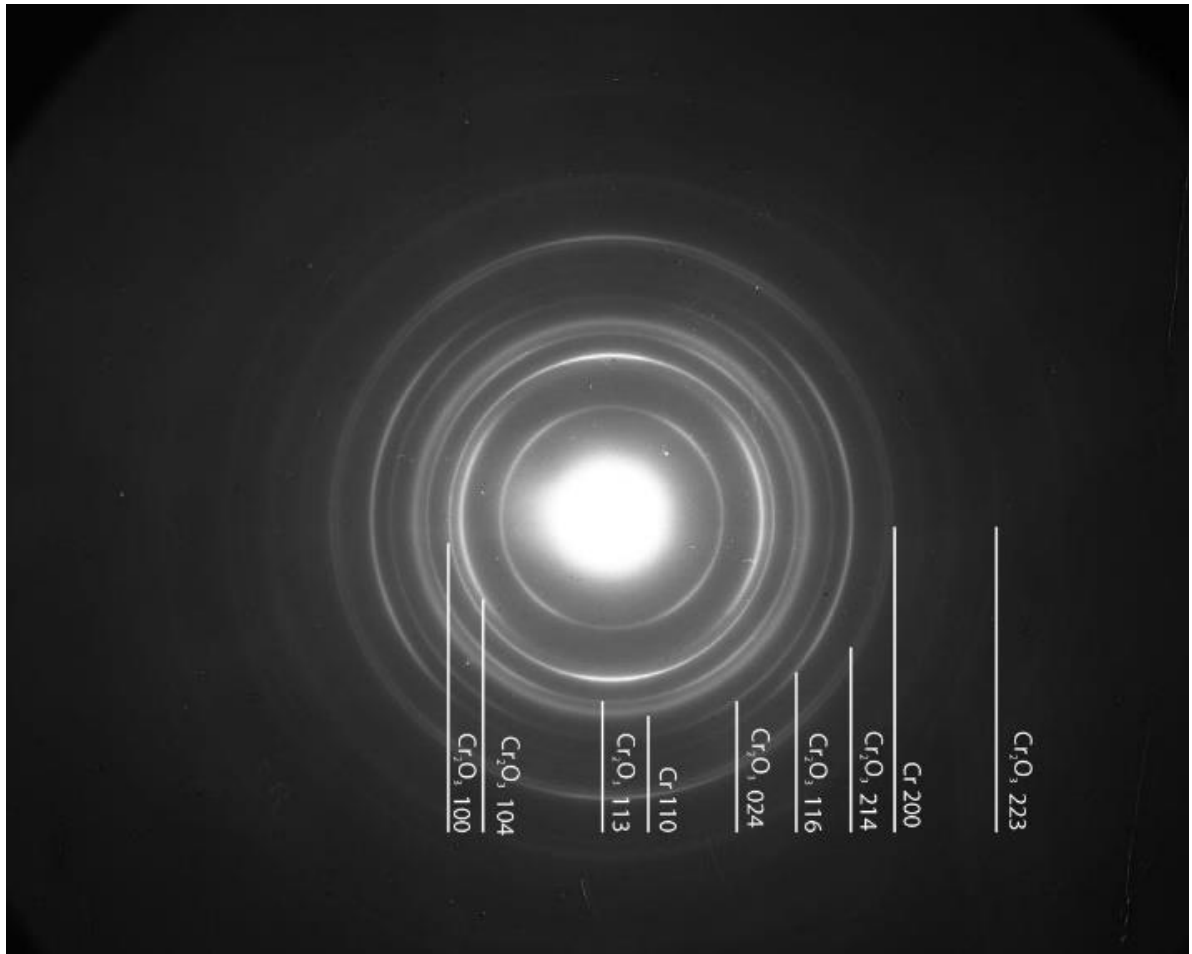


Рисунок 3.11 – Електронограма зразку Al/Cr під час термічного відпалу у вакуумі за температури 710 °C

Таблиця 3.11 – Розрахунок електронограми зразку Al/Cr під час відпалу у вакуумі за температури 710 °C

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, pix	h	k	l	C, pix·Å	d, Å	
1	265	2	1	1	629,95	3,6839	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>
2	303	1	0	4	629,95	2,727	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	433	1	0	0	629,95	2,5097	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	530	1	1	3	629,95	2,2181	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Продовження таблиці 3.11

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
5	606	1	1	0	629,95	2,079	Cr
6	679	0	2	4	629,95	1,8474	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	811	1	1	6	629,95	1,6934	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	171	2	1	4	629,95	1,4857	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	231	2	0	0	629,95	1,4515	Cr
10	251	4	4	4	629,95	1,3179	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>
11	284	2	2	3	629,95	1,2022	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Аналіз електронограми плівкового зразку після охолодження до 115 °С дозволив виявити присутні фази Al, Cr, а також Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3.12).

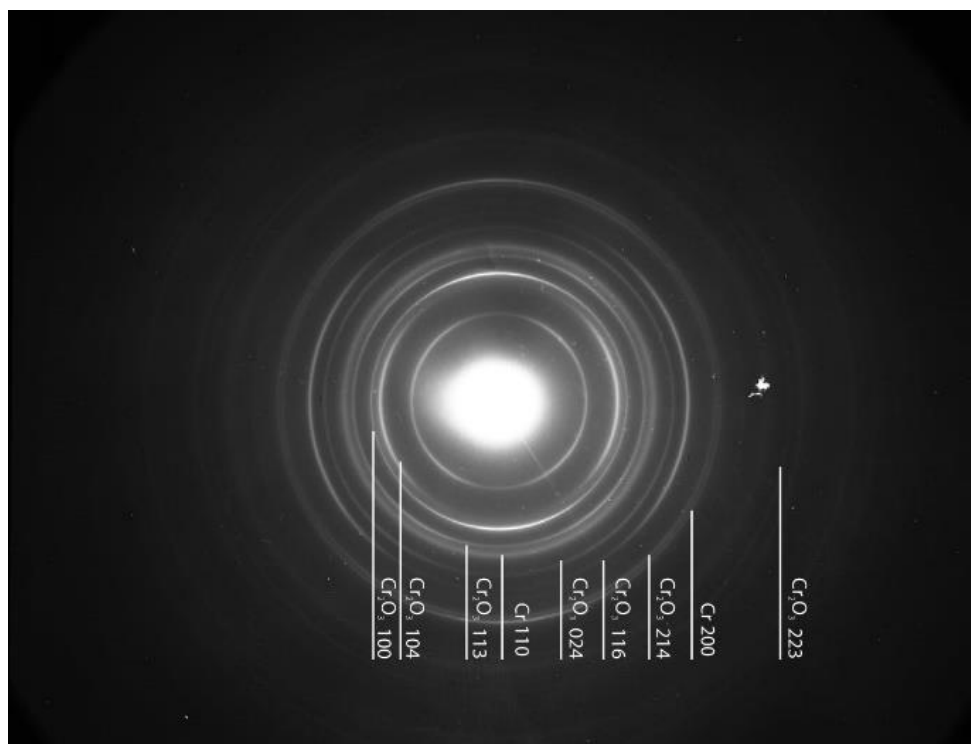


Рисунок 3.12 – Електронограма зразку Al / Cr після охолодження до температури 115 °С

Результати розрахунку електронограми представлено в таблиці 3.12. Після охолодження структура залишається такою ж як і при відпалі за температури 610 °С.

Таблиця 3.12 – Розрахунок електронограми зразку Al / Cr після охолодження до температури 115 °С

Номер лінії	Діаметр	Індекси			Стала приладу	Міжплощинна відстань	Фаза
N	D, піх	h	k	l	C, піх·Å	d, Å	
1	171	2	1	1	629,95	3,68	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>
2	233	1	0	4	629,95	2,70	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	253	1	0	0	629,95	2,48	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	285	1	1	3	629,95	2,21	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	306	1	1	0	629,95	2,05	Cr
6	343	0	2	4	629,95	1,83	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	373	1	1	6	629,95	1,68	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	425	2	1	4	629,95	1,48	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	435	2	0	0	629,95	1,44	Cr
10	478	4	4	4	629,95	1,31	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>
11	528	2	2	3	629,95	1,19	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12	571	2	2	2	629,95	1,10	AlCr <sub>2</sub>
13	597	2	0	0	629,95	1,05	Cr

В зразку після відпалу за температури 610 °С спостерігається текстура, яка зберігається після відпалу до 710 °С та охолодження до 115 °С. На представлений електронограмі також спостерігається пік, який можна було б асоціювати з фазою AlCr<sub>2</sub>. Проте інших дифракційних рефлексів від цієї фази не спостерігається, тому не можна стверджувати про присутність цієї фази.

### 3.2 Електронно-мікроскопічні дослідження

Результати електронно-мікроскопічного аналізу тонких плівок Al(50 нм) / Cr(50 нм), отриманих методом термічного осадження на підкладки NaCl та ситалу свідчать про те, що зазначені тонкі плівки на границях зерен мають оксидну фазу, що підтверджується результатами вторинно-іонної мас-спектрометрії, а також електронографічного аналізу. Мікроструктуру зразків, осаджених на підкладку NaCl зображено на рис. 3.13.

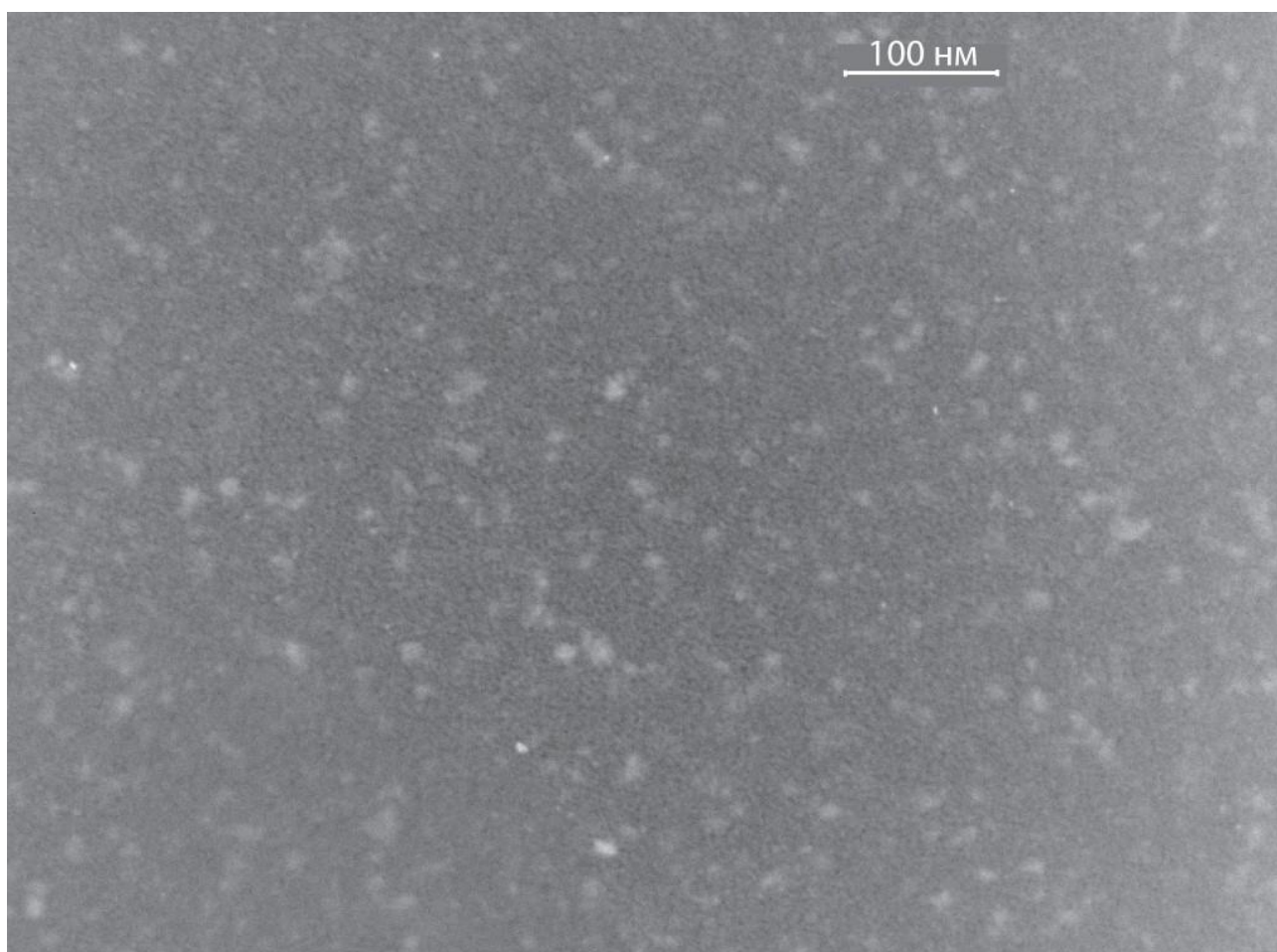


Рисунок 3.13 – Мікроструктура зразку Al / Cr після осадження

На відміну від зразку у вихідному стані, на електронно-мікроскопічному зображенні мікроструктури зразку Al / Cr після відпалу у вакуумі спостерігається чітко виражена переважна орієнтація зерен, а також збільшені

розміри зерен. Електронно-мікроскопічне зображення мікроструктури тонких плівок Al / Cr після відпалу у вакуумі рисунку 3.14. На мікроструктурі спостерігається оксидна фаза, яка покриває зерна як алюмінію, так і хрому. Можна висунути припущення, що її поява викликана тим, що шари плівки встигли продифундувати ще на стадії послідовної конденсації під час напилення, проте остаточний висновок потребує подальших досліджень. Крім того варто відзначити, що великі зерна мають значно більше можливостей для розростання відносно менших через меншу частку поверхні, тобто менше відношення поверхні до об'єму, а також менша частка міжзеренного простору.

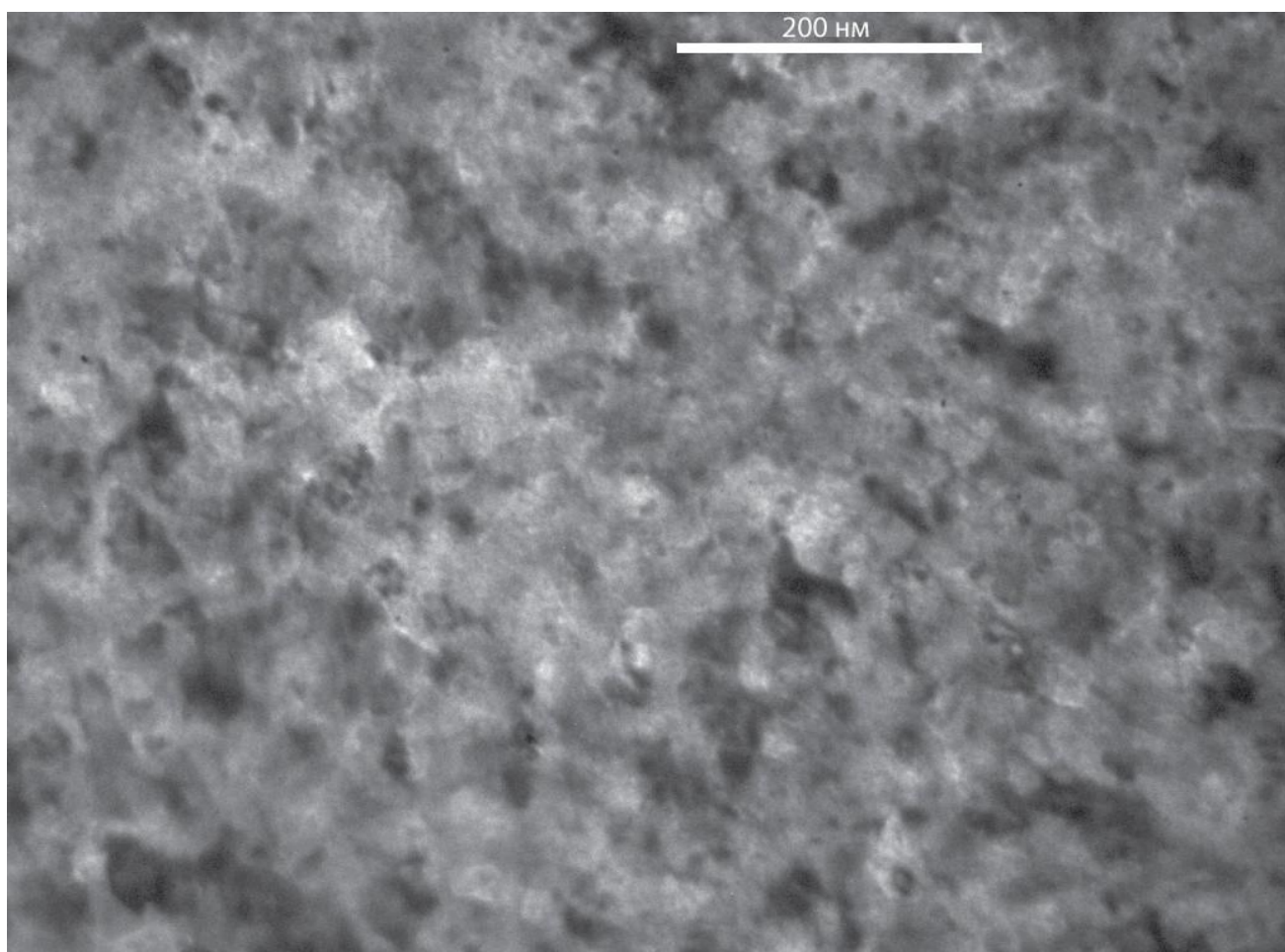


Рисунок 3.14 – Мікроструктура зразку Al / Cr після відпалу

Варто відзначити, що при підвищених температурах хрому притаманне інтенсивне оксидоутворення внаслідок його геттерних властивостей. Дослідження зразків, отриманих методом термічного випаровування дозволили виявити значно більші розміри зерен, значення яких в середньому складало 35 нм.

Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури нанорозмірних плівок Al(50 нм) / Cr(50 нм), отриманих методом термічного випаровування на підкладки NaCl дозволили візуально підтвердити наявність оксидних фаз та текстури досліджуваних зразків.

### **3.3 Вторинно-іонна мас-спектрометрія**

Дослідження розподілу основних компонентів по глибині нанорозмірних плівок Al(50 нм) / Cr(50 нм) осаджених на ситал проводилось методом мас-спектрометрії вторинних іонів. На рисунку 3.15 можна спостерігати результати пошарового аналізу розподілу компонентів за глибиною тонкої плівки у вихідному стані після осадження.

Спостерігаються чіткі границі розподілу між основними компонентами системи Al / Cr. Крім того, зафіксовано, що час протравлення до підкладинки складає приблизно 45 хв. Також спостерігаються слабка інтенсивність сигналів оксиду хрому та алюмінію. Аналіз пошарового розподілу компонентів за глибиною тонкої плівки Al / Cr після відпалу до 600 °C дозволив виявити також сигнали від Al, Cr, Si та оксидів алюмінію і хром. Можна зробити припущення, що оксиди могли бути сформовані під час відпалу внаслідок наявності кисню в залишковій атмосфері вакуумної камери.

Дослідження пошарового розподілу компонентів методом вторинно-іонної мас-спектрометрії свідчать про те, що масоперенос в досліджуваних шарах проходить вже на стадії конденсації.



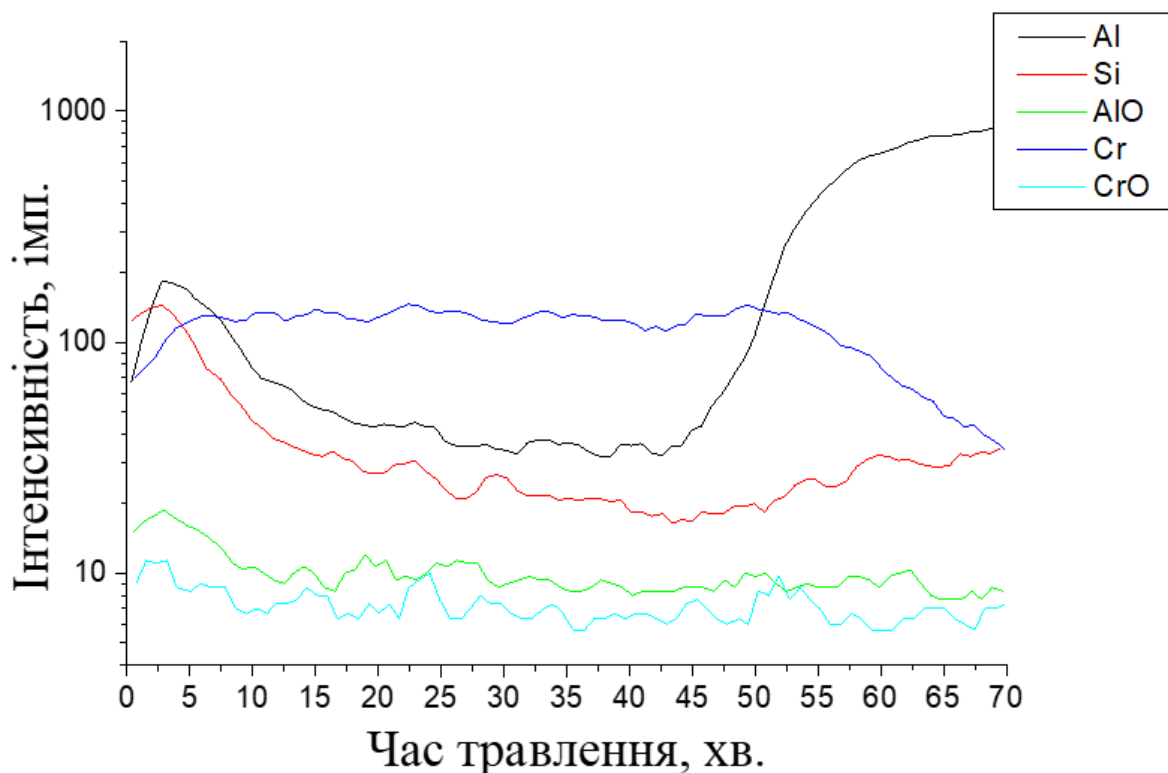


Рисунок 3.15 – Пошаровий розподіл компонентів за глибиною зразку Al / Cr після осадження

Цей висновок базується на тому факті, що чіткої границі між шарами не існує. Відпал у вакуумі призводить до подальшої взаємодифузії шарів Cr та Al з формуванням твердих розчинів. При цьому спостерігається формування оксидних фаз як алюмінію, так і хрому.

Варто зазначити, що кількість оксидів хрому вірогідно переважає. Це можна пояснити тим, що здатність утворювати оксиди у Cr значно вищі ніж у Al при температурах відпалу. Проте це потребує подальшого дослідження, адже формування оксидних фаз залежить від багатьох факторів як-то присутність кисню в залишковій атмосфері вакуумної камери, присутність атомів кисню на підкладинці під час напилення, а також геттерних властивостей, як алюмінію так і хрому. Пошаровий розподіл компонентів за глибиною зразку Al / Cr після відпалу зображено на рисунку 3.16



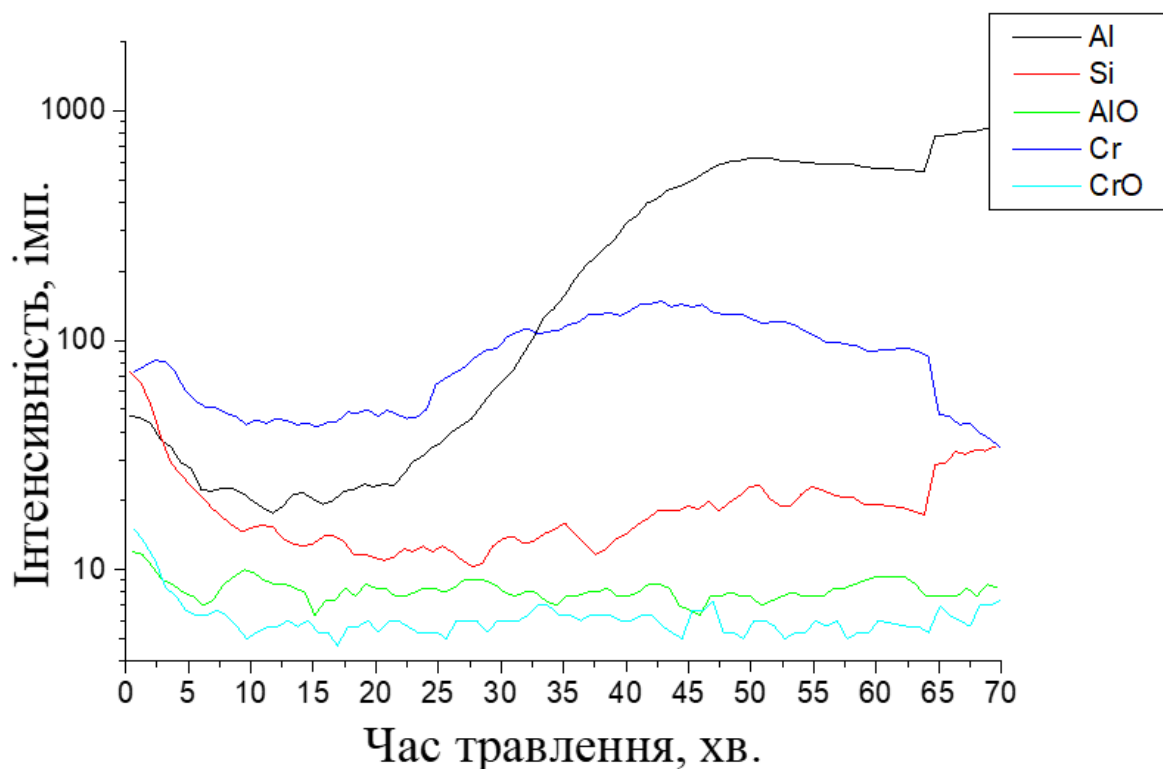


Рисунок 3.16 – Пошаровий розподіл компонентів за глибиною зразку Al / Cr після відпалу

Відпал несуттєво змінює пошаровий розподіл компонентів в досліджуваній системі внаслідок наявності оксидних фаз. Окрім того, підвищена кількість оксидних фаз, присутніх на границях зерен, підвищує швидкість протравлення плівки внаслідок того, що фази оксидів протравлюються швидше, що і спостерігається на рисунку 3.16.

### 3.4 Висновки до розділу 3

1. Досліджено перебіг фазоутворення при відпалі у вакуумі системи Al / Cr та показано, що він супроводжується розчиненням алюмінію в хромі і подальшим окисненням хромовмісткої фази.
2. Встановлено, що інтенсивне розчинення Al в Cr спостерігається при 520 °С.

3. Інтенсивне окиснення досліджуваної системи починається за температури вище за 600 °C.

## 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Мета цього розділу – це аналіз факторів, які є небезпечними та шкідливими для організму, а також аналіз умов, що можуть спричинити травмування під час дослідження фазових перетворень в двошарових плівкових композиціях на основі Al / Cr у ході термічної обробки зазначених плівок у вакуумі. Також метою розділу є розробка заходів з метою усунення шкідливих факторів та створення безпечних умов при проведенні наукових досліджень.

Під час аналізу умов праці потрібно проаналізувати чинники, які мають вплив на працездатність, а саме: мікроклімат, шум, освітлення, план робочого приміщення, опромінення, вібрації, пожежна безпека, а також електрична безпека.

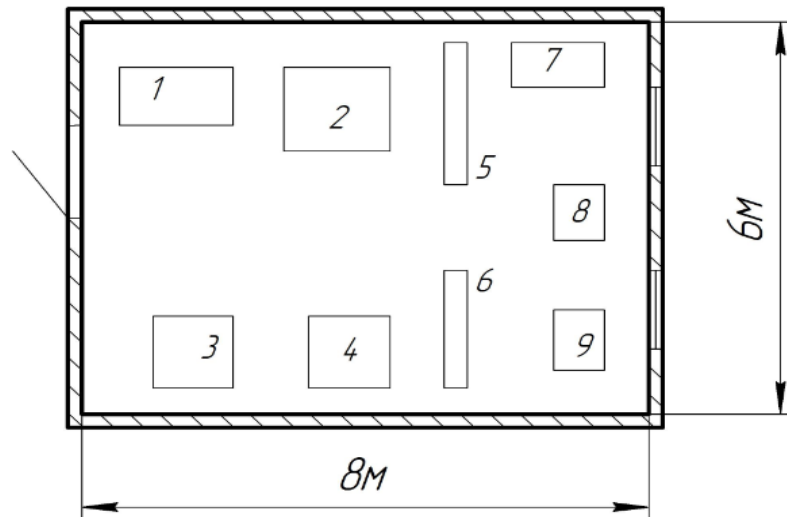
### 4.1 Аналіз параметрів приміщення та мікроклімату в приміщенні

Науково-дослідницька робота була проведена на кафедрі фізики металів інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України КПІ ім. Ігоря Сікорського в лабораторії № 403 19-го корпусу на 4-му поверсі.

На план-схемі приміщення лабораторії відображено розташування встановленого обладнання та робочих місць (рис. 4.1).

Лабораторія розрахована на трьох осіб, її об'єм складає об'єм – 182 м<sup>3</sup>, а площа – 48 м<sup>2</sup>, тобто на кожного працівника відведено близько 60,7 м<sup>3</sup> об'єму та 16 м<sup>2</sup> площі відповідно.

Такі значення площі та об'єму лабораторного приміщення повністю задовольняють норми, що описані в ДСан ПіН 3.32 – 007 – 98. Для однієї людини необхідно не менше 6 м<sup>2</sup> площі та 20 м<sup>3</sup> об'єму в приміщенні [16]. Оптимальна та допустима температура, а також вологість та швидкість руху повітря в робочій зоні для різних пір року в залежності від категорії важкості роботи вказана в постанові Міністерства охорони здоров'я ДСН 3.3.6.042-99 “Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень” [16-19].



1 – електрограф ЕМР – 100; 2 – електронний мікроскоп ЕМВ – 100Л;  
3, 4 – вакуумний універсальний пост ВУП-5М; 5, 6 – книжкова шафа; 7 –  
стіл письмовий; 8 – комп'ютер; 9 – комп'ютер

Рисунок 4.1 – План схема лабораторного приміщення

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 [17] проведені в цій роботі дослідження відповідають категорії Іб, яка передбачає, що легка фізична робота до 150 ккал/год, котра виконується сидячи чи стоячи, може супроводжуватися невеликими фізичними навантаженнями.

Оптимальні нормовані величини, що були виміряні в робочій зоні лабораторії №403, наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1– Мікроклімат лабораторного приміщення № 403 та ДСН 3.3.6.042-99 [17]

Період року	Категорія Робіт	Температура, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Факт.	Опт.	Факт.	Опт.	Факт.	Опт.
Холодний	Легка І б	22	21-23	54	<60	0,11	0,1
Теплий		21	22-24	46	<60	0,22	0,2

Грунтуючись на проведених дослідженнях можна зробити висновок, що параметри мікроклімату лабораторного приміщення, в якому проводились проведені вимірювання, відповідають діючим санітарним вимогам.

#### **4.2 Аналіз освітлення приміщення лабораторії**

Відповідно до джерела світла, освітлення буває як природним, так і штучним та суміщеним. Пряме або розсіяне сонячне випромінювання відноситься до природного освітлення. До штучного відноситься освітлення електричними пристроями. При суміщеному освітленні необхідний рівень освітлення досягається комбінуванням природного освітлення та штучного.

Природне освітлення буває боковим (одно або двобічним), яке здійснюється завдяки світловим отворах в зовнішніх стінах приміщення, а також верхнім, котре здійснюється завдяки отворах в стелі та даху. Окрім вищезазначених типів освітлення, воно ще може бути комбінованим, тобто поєднанням бокового та верхнього освітлення.

Штучне освітлення буває загальним, місцевим та комбінованим. Відповідно для загального освітлення встановлюють світильники у верхній зоні робочого приміщення, тобто не нижче за 2,5 м над підлогою. Місцеве освітлення реалізують світильниками, в котрих світловий потік концентрується саме на робочу поверхню. Останнє комбіноване освітлення поєднує загальне та місцеве. Варто відзначити, що забороняється використання тільки місцевого освітлення в робочих приміщеннях [19].

У робочому приміщенні лабораторії № 403 реалізовано схему суміщеного освітлення, тобто в світлий час доби лабораторія освітлена природним освітленням через вікна. Однак, нестача, за умов зорової праці, природного освітлення компенсується штучним освітленням, котре задовольняє норми ДБН В.2.5-28 2006 [18]. Для загального освітлення використовуються люмінесцентні лампи ЛБ-40 (24 одиниці), які знаходяться на стелі приміщення лабораторії, а для місцевого освітлення використовуюються лампи розжарювання.

Продуктивність праці може бути знижена нестачею освітлення, його неоднорідністю, а також його надмірністю, які спричиняють стомлення очей. Саме це і може бути основним джерелом потенційної небезпеки, а також виконання помилок та в окремих випадках нещасних випадків. Варто відзначити, що при надмірній яскравості джерела світла, може відбуватися розлад гостроти зору працівника, а також головний біль. Також різні відблиски від поверхні іноді спричиняють тимчасове засліплення [21].

### **4.3 Виробничі випромінювання**

Умови праці у приміщенні лабораторії регламентуються відповідним документом: "Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)" [22].

#### **4.3.1 Випромінювання від електроннографа**

Дослідження фазових та структурних перетворень в нанорозмірних плівках Al/Cr проводилось методами електроннографічного аналізу на електроннографі ЕМР-100, що знаходиться в лабораторії № 403 на кафедрі фізики металів.

Відомо, що рентгенівське випромінювання є різновидом електромагнітного (фотонного) випромінювання, яке проходить при достатньо різкій зміні швидкості електрону. Тобто рентгенівське випромінювання — це короткохвильове електромагнітне випромінювання. Довжина його хвилі варіюється в межах від 0,01 нм до 10 нм.

В якості джерела зазначеного рентгенівського випромінювання під час виконання даного дослідження може бути екран електроннографа. Випромінювання утворюється після зіткнення електронів з екраном електроннографа. Прискорююча напруга в електронній гарматі під час проведення досліджень складала 75 кВ [21-22].

Електроннограф — це джерело іонізуючого випромінювання, однак за умов закритих шторок вікон та відсутності напруги на електронній гарматі він є радіаційно-

безпечним для робочого персоналу. Цей пристрій має захисне скло, яке вмістить солі свинцю, котрий поглинає рентгенівське випромінювання. Для радіаційного захисту персоналу треба щоб між вихідним вікном та працівником завжди був захисний екран [22]. Всі працівники, що мають працювати як на електронографах, так і на інших пристроях, де можлива присутність рентгенівського випромінювання, обов'язково повинні пройти повний інструктаж з техніки безпеки.

Дуже важливим вражаючим фактором цього іонізуючого випромінювання є іонізація різних мікрочастинок, пилу та молекул повітря. При потраплянні іонізованих частинок в організм людини, завдається шкода здоров'ю працівника. Саме тому під час праці забезпечують безпечні умови праці завдяки використанню різних захисних пристроїв, а також організації можливих та організаційно-технічних заходів та обов'язковому виконанню правил техніки безпеки. До організаційно-технічних заходів входить раціональне розташування апарати, а також допоміжних пристроїв. Окрім того, для належного забезпечення стабільного та надійного захисту працівників від випромінювання відповідно до конструкції апаратури та особливостей досліджуваних зразків необхідно проведення наступних заходів:

- визначення за допомогою дозиметрів всіх безпечних зон, а також всіх зон підвищеної небезпеки біля апарату;
- дозиметричний контроль;
- скласти робочі інструкції, а також правила техніки безпеки;
- ліквідувати аварійну обстановку;
- спеціальні навчання та профогляди.

Сурово забороняється працювати на апаратах, в яких відключені чи зняті захисні пристрої [22].

#### **4.3.2 Випромінювання від ЕОМ**

Нормативні показники виробничого випромінювання взагалі визначаються санітарними нормами ДСанПіН 3.3.2-007-98 «Гігієнічні вимоги до відеодисплейних

терміналів і ПЕОМ і організації роботи» [17].

Працюючи за ЕОМ на організм робітника можуть впливати невикористане рентгенівське випромінювання, а також ультрафіолетові промені та електростатичне поле від дисплею.

Щоб попередити та запобігти соматичних чи будь-яких інших негативних наслідків для організму працюючого робітника встановлено норми потужності експозиційної дози рентгенівського випромінювання, яка обов'язково повинна бути меншою за значення  $2,78 \cdot 10^{-2}$  мкР/с (100 мкР/год) на відстані 5 см від будь-якої поверхні що повернута в бік працівника. Окрім того, потужність експозиційної дози рентгенівського випромінювання на відстані 5 см відносно поверхонь апарату обов'язково не повинна бути більшою за значення 0,07 мкР/с за робочий тиждень в 41 годин [18]. Так як значна частина роботи проводиться за електронно-обчислюваною машиною було затверджено, що працювати за нею потрібно не більше 4 годин з різними щогодинними технологічними перервами.

#### **4.4 Виявлення і аналіз наявності шуму, вібрації, інфра - та ультразвуку**

Шум – це сукупність різноманітних за інтенсивністю та частотою звуків, котрі виникають через механічні вібрації робочих приладів та можуть заважати сприйняттю різних корисних сигналів [20].

Під час виконання цієї магістерської дисертації в якості джерел шуму були вакуумний універсальний пост ВУП-5, а також персональні комп'ютери, котрі знаходились в робочому приміщенні лабораторії.

Щоб знизити небажаний вплив шуму на організм людини можна використати такі методи:

- зменшити шум безпосередньо в джерелах;
- ізолювати джерела шуму різними засобами звуко – та віброізоляції;
- провести архітектурно-планувальні заходи, котрі повинні сприяти раціональному розташуванню технологічного устаткування, а також машин чи



механізмів;

- застосувати засоби індивідуального захисту та акустично опрацювати робоче приміщення.

Документом ДСН 3.3.6.037-99 встановлено основні принципи визначення усіх параметрів шуму відповідно до класифікації робочих приміщень по їх трудовому призначенню, а також встановлено граничну величину шуму.

Вібрація механічно впливає на організм кожної людини та саме тому може сприяти порушенню його функціонування. Під час виконання магістерської дисертації джерелом вібрацій був вакуумний універсальний пост ВУП-5.

Щоб зменшити вплив вібрації на працівників, а також на різне обладнання потрібно застосувати методи віброгасіння. Тобто встановити динамічне навантаження на робочий пристрій, а також розташувати сам пристрій на віброізований фундамент. Джерела коливань ізолюють від опорної конструкції за допомогою гумових прокладок, пружин чи іншими віброізоляторами.

#### **4.5 Електричний струм**

Відповідно до діючих правил улаштування електроустановки ПУЕ-2017 приміщення лабораторії № 403 за безпекою електротравм є приміщенням без підвищеної небезпеки [22]. В цьому приміщенні допустима температура, а також струмонепровідна підлога. Електрична установка, що використовувалась при виконанні цієї магістерської дисертації живиться напругою 220 В (ОЕМ) та 380 В (вакуумний універсальний пост ВУП-5М, електронограф ЕМР – 100), а значення частоти складає 50 Гц.

Можливі причини ураження електричним струмом::

- пошкоджена ізоляція (прикладом може бути розплавлений метал) що призводить до доступності до струмоведучих частин апаратури;

- поява напруги на вимкнених струмоведучих частинах через помилковий запуск апарату;

- невиконання або неправильне виконання вимог техніки електробезпеки, та відповідно неухважність при роботі.

Дія електричного струму на людину може призвести до загибелі, а також завдати небезпечних для здоров'я організму наслідків. Відповідно коли струм проходить через тіло людини, він здійснює термічний (опіки, пошкодження судин), електролітичний (розкладення органічних сполук), а також біологічний вплив. Напруга доторкання і електричні струми, котрі протікають крізь організм людини за нормального (неаварійного) режиму електроустановки, для електричного струму, у якого частота складає 50 Гц не повинні перевищувати значення:  $U_{dot} = 2,0$  В та  $I = 0,3$  мА.

В лабораторному приміщенні захисне заземлення електроустаткування і приладів проведено правильно. Причиною можливого ураження електричним струмом може бути пробій на корпусі установки або пошкодження ізоляції кабелів.

#### **4.6 Забезпечення безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям**

Запобігання виникненню надзвичайних ситуацій — це підготовка та реалізація комплексу правових, соціально-економічних, політичних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних а також інших заходів, котрі спрямовані на урегулювання безпеки в приміщенні, проведення оцінки рівнів ризику, своєчасне реагування на можливу загрозу виникнення надзвичайної ситуації згідно з даними моніторингу (спостережень), експертиз, досліджень та прогнозів відносно можливого перебігу подій для недопущення переростання цих подій в надзвичайну ситуацію, а також пом'якшення її можливих наслідків. Ці функції запобігання надзвичайним ситуаціям техногенного та природного характеру в Україні виконує Єдина державна система запобігання і реагування на надзвичайні ситуації техногенного і природного характеру, котра була затверджена Постановою Кабінету Міністрів України від 3 серпня 1998 р. № 1198 [22].

Під час виконання магістерської роботи можуть виникнути наступні надзвичайні ситуації: пожежа, вибух, землетрус, аварія на електроенергетичній системі, раптове руйнування будівлі.

#### **4.6.1 Пожежна безпека**

Проаналізовано можливість виникнення пожежі в лабораторному приміщенні та засобів її запобігання.

Пожежа – це надзвичайна ситуація 1 класу (ситуацій техногенного характеру).

Відповідно до ОНТП24-86 приміщення лабораторії 403-9 за пожежонебезпекою є приміщенням категорії “В”, тобто в лабораторії присутні горючі та важкогорючі рідини, а також тверді горючі та важкогорючі речовини. Приміщення, в якому вони знаходяться, не є приміщенням категорії А або Б [22].

У випадку виникнення пожежі у лабораторії може загорітися:

- електроустановки, а також їх проводка;
- паркет і штори;
- шафи і паперові документи, котрі знаходяться в них.

Виникнення пожежі у приміщенні лабораторії можливе за такими причинами:

- порушення технологічного режиму;
- несправне електроустаткування;
- необережне звертання з вогнем;
- ремонт устаткування на ходу;
- неправильне користування устаткуванням.

Щоб загасити полум'я на електроустановці, котра знаходиться під наругою потрібно використати вуглекислотний чи вуглекислотно брометиловий вогнегасник.

На випадок пожежі в лабораторії присутній водопровід, а також вуглекислотний брометиловий вогнегасник ОУБ-3 (ГОСТ 111564-65). Окрім того, на сходах та в коридорах присутні шухляди з піском, вогнегасники ОХП-10, ОП-1Б, пожежні крани. Окрім того, в корпусі, на кожному поверсі присутній план евакуації (рис. 4.2).

Основними заходами профілактики пожежної безпеки є:

- регулярна перевірка працездатності засобів пожежогашіння та систем пожежної сигналізації;
- не допускання паління у непризначених для цього місцях та поблизу легкозаймистих речовин;
- перевірка справності електричної проводки;
- щорічне випробування опору ізоляції підвищеною напругою близько 500 В [24].

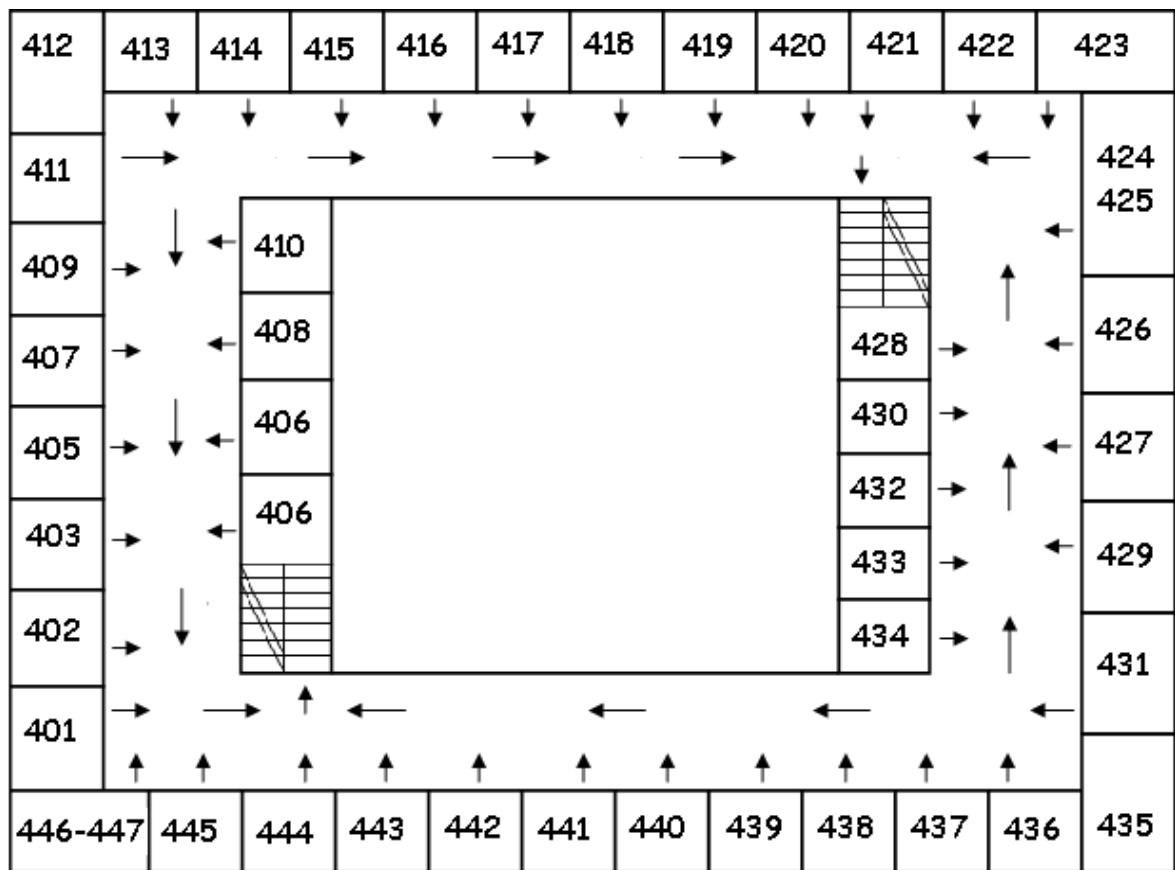


Рисунок 4.2 – План евакуації під час пожежі

#### 4.6.2 Безпека в аварійних ситуаціях

У випадку пробою електричної напруги на корпус універсальної вакуумної установки ВУП-5М потрібно відключити апарат від напруги, а також обов'язково

повідомити про це відповідальну особу за безпеку праці в лабораторії № 403-19.

У разі ураження людини електричним струмом від апарату потрібно відключити апарат від напруги, покласти уражену людину на плоску рівну поверхню, після чого підкласти під голову подушку і викликати невідкладну допомогу за телефоном 103. За необхідності надати першу медичну допомогу.

У випадку відключення напруги потрібно відтиснути усі кнопки на панелі керування вакуумною системою, а також вимкнути подачу напруги на установку. Подачу води необхідно залишити до повного охолодження дифузійного насосу.

Про відсутність охолоджуючої рідини сповіщає сигнал «НЕТ ВОДЫ». У разі його спрацювання потрібно відразу вимкнути апарат та охолодити дифузійний насос вологим ганчір'ям або переносним вентилятором.

#### **4.7 Висновки до розділу 4**

Було проведено аналіз параметрів робочого приміщення, котрі впливають на здоров'я і працездатність особи, а саме: мікроклімату, освітленості, шуму, вібрації, електричної та пожежної безпеки. Мікроклімат та освітленість задовольняють вимоги санітарних норм, а рівень шуму, вібрацій та випромінення знаходиться у межах допустимих норм.

## 5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

### 5.1 Опис ідеї проекту (товару, послуги, технології)

Ідея проекту спрямована на розробку нанорозмірних плівок на основі системи AlCr з високими захисними властивостями для їх використання в якості захисних покриттів матеріалів, що працюють при підвищених температур та в агресивних середовищах (табл. 5.1 – табл. 5.2).

Потенціал для даного стартап-проекту мають нанорозмірні тонкі плівкові композиції Al(50 нм) / Cr(50 нм) на підкладках SiO<sub>2</sub> та NaCl після термічного відпалу протягом 5 хв до температури 600 °С.

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту розробки нанорозмірних тонких плівок для використання в якості захисних покриттів

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди користувача
Розробка нових матеріалів для використання в якості захисних покриттів	1. Мікроелектроніка	Підвищення термічної стабільності матеріалів та збільшення часу експлуатації
	2. Машинобудування та приладобудування	

Таблиця 5.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			
		Наш проект (покриття AlCr)	Конкурент 1 (покриття AuCr)	Конкурент 2 (покриття NiCr)	Конкурент 3 (керамічне покриття)
		Захисне покриття			
1	Собівартість плівки	дешевший	дорожчий	дорожчий	Дорожчий
		S	W	W	W

Продовження таблиці 5.2

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			
		Наш проект (покриття AlCr)	Конкурент 1 (покриття AuCr)	Конкурент 2 (покриття NiCr)	Конкурент 3 (керамічне покриття)
		Захисне покриття			
2	Термічна стабільність	Висока	Стандартна	Стандартна	Висока
		W	N	N	W
3	Екологічність (обсяг відходів)	Стандартна	Стандартна	Низька	Стандартна
		N	N	W	N

\* W (слабка сторона), N (нейтральна сторона), S (сильна сторона)

Оскільки структура та властивості цього матеріалу ще досліджуються, оцінити його ринкову спроможність в повній мірі неможливо. В таблиці 5.3 представлені сучасні технології отримання тонких плівок.

Таблиця 5.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту – розробка нанорозмірних тонких плівок для використання в якості захисних покриттів матеріалів

Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Технологія термічного напилення у вакуумі	Технологія існує	Доступна
Технологія термічного відпалу у вакуумі	Технологія існує	Доступна

Таблиця 5.3 підтверджує той факт, що проект на сьогоднішній день може бути втіленим у життя. Цей проект є реалістичним завдяки тому, що об'єкт нашого дослідження (нанорозмірні тонкі плівки Al (50 нм) / Cr (50 нм)) здатний захистити робочі

елементи мікросхем, а також структурних компонентів механізмів від дії агресивних середовищ, при цьому легкий у виготовленні.

Визначені потенційні групи клієнтів, а також їх характеристики та приблизний перелік вимог до товару (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Збільшення експлуатації плівкових інтегральних мікросхем, їх надійності та стабільності роботи	Виробники мікросхем	Висококваліфікований персонал; новітня техніка та технології, які застосовуються; швидкість виконання робіт; післяпродажне обслуговування (гарантія роботи, акції для постійних клієнтів, карти для накопичення коштів/балів тощо)	Якість, швидкість надання послуги

У табл. 5.5 визначено потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та сформований орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи.

Вивчення ринкових можливостей, які є невід’ємною частиною ринкового провадження проекту, а також вивчення ринкових загроз дозволяють спланувати напрями розвитку проекту з урахуванням стану ринкового середовища й потреб потенційних клієнтів. Дослідження даних плівкових композицій ще триває, тому не можливо дати повної інформації щодо ринкової спроможності та створити маркетингову модель товару.



Таблиця 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Термічна стабільність покриттів.	Компанії які виготовляють мікросхеми: - 4D Systems; - A-Bright; - A-Power Electric;	Стандарти, Технічні регламенти, Специфікації, Обсяги закупок, Умови експлуатації.	Висока термічна стабільність, Низька собівартість, Великий час експлуатації

Після визначення потенційних груп клієнтів проведено аналіз ринкового середовища (табл. 5.6 – 5.7): розроблені таблиці факторів загроз та можливостей реалізації проекту.

Таблиця 5.6 – Фактори загроз стартап-проекту – розробка тонких нанорозмірних плівок для використання в якості захисних покриттів

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Нестабільність політичної та економічної ситуації	Зменшення інвестування та попиту	Приймання участі у програмах, в тому числі міжнародних, для залучення додаткових інвестицій.
		Зменшення кількості енергетичних та матеріально-технічних ресурсів, ріст цін на вихідні матеріали	Перехід на інші види опалення, залучення додаткових інвестицій.

Таблиця 5.7 – Фактори можливостей стартап-проекту – розробка тонких нанорозмірних плівок для використання в якості захисних покриттів

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Зменшення собівартості товару	Використання дешевших матеріалів	Збільшення обсягу виробництва
2	Збільшення термічної стабільності матеріалів	Принципово нові можливості виготовлення мікросхем та захисних покриттів	Збільшення обсягу продажу.

В таблиці 5.8 представлено SWOT- аналіз сильних та слабких сторін, а також можливостей та загроз стартап-проекту.

Таблиця 5.8 – SWOT-аналіз стартап-проекту

<p>Сильні сторони:</p> <p>Здатність виготовити захисні покриття, більш привабливі для замовників завдяки:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Меншій вартості покриттів;</li> <li>- Простій технології нанесення;</li> <li>- Високим захисним властивостям.</li> </ul>	<p>Слабкі сторони:</p> <p>Висока дифузійна активність покриття при підвищених температурах. Необхідність проведення більш детальних досліджень корозійних властивостей покриття.</p>
<p>Можливості:</p> <p>Можливість спростити технологію виготовлення мікросхем, що призведе до зменшення їх собівартості.</p>	<p>Загрози:</p> <p>Висока конкуренція на ринку захисних покриттів.</p>

Дисертаційна робота була спрямована на дослідження фундаментальних явищ, а саме формування фазового складу, мікроструктури та пошарового розподілу компонентів системи в тонких нанорозмірних плівках Al/Cr.

## **5.2 Висновки до розділу 5**

Оцінені ринкові можливості стартап-проекту «розробка нанорозмірних плівкових композицій, для використання в якості захисних покриттів матеріалів». Його впровадження є перспективним, оскільки інвестиції в розробку захисних покриттів збільшуються. Впровадженню стартап-проекту можуть перешкоджати висока конкуренція на ринку та високі вимоги до якості захисних покриттів.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено літературну розвідку та виявлено, що плівкові композиції на основі Al / Cr є перспективними для застосування в якості захисних покриттів при підвищених температурах.

2. Встановлено, що для досліджень фазових перетворень в системі Al / Cr цілком підходить застосування методу дифракції електронів високої енергії.

3. Досліджено перебіг фазоутворення при відпалі у вакуумі системи Al / Cr та показано, що він супроводжується розчиненням алюмінію в хромі і подальшим окисненням хромовмісткої фази.

4. Встановлено, що інтенсивне розчинення Al в Cr спостерігається при 520 °C, а окиснення досліджуваної системи починається за температури вище за 600 °C.

5. Було проведено аналіз параметрів робочого приміщення, котрі впливають на здоров'я та працездатність особи, а саме: мікроклімату, освітленості, шуму, вібрації, електричної та пожежної безпеки. Мікроклімат та освітленість задовольняють вимоги санітарних норм, а рівень шуму, вібрацій та випромінення знаходяться в межах допустимих норм.

6. Було оцінено ринкові можливості стартап-проекту «розробка нанорозмірних плівкових композицій на основі Al/Cr, для використання в якості захисних покриттів матеріалів». Впровадження цього проекту є перспективним, тому що інвестиції в розробку захисних покриттів збільшуються. Впровадженню стартап-проекту можуть перешкоджати висока конкуренція на ринку, а також високі вимоги до якості захисних покриттів.

## CONCLUSIONS

1. It was performed a source analysis on Al / Cr film compositions variation and phase transformation during vacuum annealing.

2. It was revealed that high energy electron diffraction fits best to study phase transformations in the Al / Cr system.

3. It has been shown that phase formations processes under vacuum annealing of an Al / Cr system are accompanied by the dissolution of aluminum in chromium and subsequent oxidation of the chromium-containing phase.

4. It has been found that an intense dissolution of Al in Cr is observed at 520 °C, and the oxidation of the investigated system begins at temperatures above 600 °C.

5. An analysis of the hazardous parameters at working places that impacts human health and workability, namely: microclimate, illumination, noise, vibration, electrical and fire safety, has been done. Microclimate and illumination meet the requirements of sanitary norms. Noise, vibration and radiation levels are within acceptable limits.

6. Market opportunities for a startup project «Development of nanoscale film compositions for use as protective coating materials» have been estimated. Their implementations are perspective for investments in the development of protective coatings. Implementation of the startup project may be hampered by high competition in the market and high requirements for the quality of protective coatings.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Основні тенденції розвитку сучасного ріжучого інструменту. [Електронний ресурс]. – Режим доступа <http://dspace.kntu.kr.ua/jspui/handle/123456789/4836> – Дата доступа: 10.10.2018 – Наукові записки.
2. Класифікація методів одержання тонкоплівкових матеріалів. [Електронний ресурс]. – Режим доступа [https://studopedia.ru/15\\_106424\\_klasifikatsiya-metodiv-oderzhannya-tonkoplivkovih-materialiv.html](https://studopedia.ru/15_106424_klasifikatsiya-metodiv-oderzhannya-tonkoplivkovih-materialiv.html) – Дата доступа: 10.10.2018. – Класифікація методів одержання тонкоплівкових матеріалів.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44 Справочник [Т] 1 – Под. ред. Н.П. Лякишева. – М. Машиностроение. 1996 г. – 992 с.
4. Диаграмма состояния системы алюминий – хром. [Електронний ресурс]. – Режим доступа: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-alyuminii-%E2%80%93-khrom-al-cr> – Дата доступа: 10.10.2018. – Литература по металлургии.
5. Thermal stability of arc evaporated Al-Cr-O and Al-Cr-O/Al-CrN multilayer coatings / R. Raab, C.M. Koller, S. Kolozsvári, J. Ramm, P.H. Mayrhofer // Surface and Coatings Technology – 2018, Vol. 352, 213 – 221 pp.
6. Structure, mechanical properties, and thermal stability of arc evaporated  $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$  coatings / C.M. Koller, V. Dalbauer, A. Schmelz, R. Raab, P. Polcik, J. Ramm, P.H. Mayrhofer // Surface and Coatings Technology – 2018, Vol. 342, 37 – 47 pp.
7. On the phase formation of cathodic arc evaporated  $Al_{1-x}Cr_x$  based intermetallic coatings and substoichiometric oxides / V. Dalbauer, J. Ramm, S. Kolozsvári, V. Paneta, C.M. Koller, P.H. Mayrhofer // Surface and Coatings Technology – 2018, Vol. 352, 392 – 398 pp.
8. Microstructure and phase evolution of gradually-structured arc evaporated  $Al_{0.25}Cr_{0.75}$  based oxide coatings / C.M. Koller, V. Dalbauer, S. Kolozsvári, J. Ramm, P.H. Mayrhofer // Vacuum – 2018, Vol. 155, 645 – 649 pp.

9. Cai J. Preparation of Self-Healing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films by Low Temperature Thermal Oxidation / J. Cai, Y. Li, J. Wu, G. Ling // Oxidation of metals – 2014, Vol. 81, 253 – 256 pp.
10. Microstructure, phase transformation and hardness of nanometric Cr-Al multilayer coatings / Y. Su, K.W. Cheng, J. Mayer, T. E. Weirich, A. Schwedt, Yue-Feng Lin // Advances in Mechanical Engineering – 2015, Vol. 5, 1 – 7 pp.
11. Triggering the Phase Evolution Within (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Coatings by Alloying and Microstructural Concepts / C.M. Koller, R. Hahn, B. Widrig, J. Ramm, S. Kolozsvári, J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer // Berg-und Hüttenmännische Monatshefte – 2016, Vol. 161, 325 – 329 pp.
12. Oxidation behavior of intermetallic Al-Cr and Al-Cr-Fe macroparticles / C.M. Koller, A. Kirnbauer, R. Beno, W. Szilárd, K. Jürgen, R. Paul, H. Mayrhofer // Journal of Vacuum Science & Technology A 35 – 2017, Vol. 35, 11 p.
13. Selective phase formation in substoichiometric Al-Cr-based oxides / C.M. Koller, V. Dalbauer, A. Kirnbauer, S. Löffler, S. Kolozsvári, J. Ramm, P.H. Mayrhofer // Scripta Materialia – 2017, Vol. 139, 144 – 147 pp.
14. Electrical Properties of Cr-Al Alloy Thin Films / P.J. Ozawa, S. Yoshizaki, S. Takeyama, T. Enjo, K. Ikeuchi // IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology– 1986, Vol. 4, 391 – 396 pp.
15. Al–Cr–O thin films as an efficient hydrogen barrier / D. Levchuk, H. Bolt, M. Dobeli, S. Eggenberger, B. Widrig, J. Ramm // Surface & Coatings Technology – 2008, Vol. 202, 5043 – 5047 pp.
16. Optical, electrical and structural properties of Al-Ti and Al-Cr thin films / H.W. Woltgens, I. Friedrich, W.K. Njoroge, W. Theib, M. Wuttig // Thin Solid Film – 2001, Vol. 388, 237– 244 pp.
17. Kumar C.S. Investigations on the effect of thickness and structure of AlCr and AlTi based nitride coatings during hard machining process / C.S. Kumar, S.K. Patel // Journal of Manufacturing Processes – 2018, Vol. 31, 336 – 347 pp.

18. Structure and properties of lanthanum doped AlCrN coatings / H. Du, L. Wang, M. Young, H. Zhao, J. Xiong, W. Wan // Surface and Coatings Technology – 2018, Vol. 337, 439 – 446 pp.
19. Бойко Б.Т. Обробка електронограм від монокристалічних плівок / Б.Т. Бойко, В.І. Шкалето, А.В. Меріуц // Учебные пособия: Методические указания – НТУ "ХПИ", – 2005.
20. Бекеша С. Методи мінерологічних досліджень / С. Бекеша, Є. Сливко, Н. Білик. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, – 2013. – 192 с.
21. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ / В.Т. Черепин – Киев: Наукова думка, 1992. – 344 с.
22. Желібо Є.П. Безпека життєдіяльності: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів освіти України I-IV рівнів акредитації / Є.П. Желібо, Н.М. Заверуха, В.В. Зацарний // За ред. Є.П. Желібо . – Київ: «Каравела»; 2001. – 320 с.
23. ДСан ПіН 3.32 -007 – 98 – Будівельні норми і правила
24. Основи охорони праці: Підручник. 22-ге видання, доповнене та перероблене. / К.Н. Ткачук, М.О. Халімовський, В.В. Зацарний, Д.В. Зеркалов, Р.В. Сабарно, О.І. Полукаров, В.С. Коз'яков, Л.О. Мітюк. За ред. К.Н. Ткачука і М.О. Халімовського. — К.: Основа, 2006 — 448 с.
25. ДБН В.2.5-28 2006 – Норми природного і штучного освітлення
26. Березюк О.В. Безпека життєдіяльності : навчальний посібник / О.В. Березюк, М.С. Лемешев. – Вінниця: ВНТУ, 2011. – 204 с.
27. НРБУ-97– Норми радіаційної безпеки України.
28. СП2191-80/ДНАОП0.03-1.66-80 – Санитарными правилами при проведении рентгеновской дефектоскопии.
29. ПУЕ 2017 — Правила улаштування електроустановок.
30. НАПБ Б.07.005-86 – Нормы определения категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.